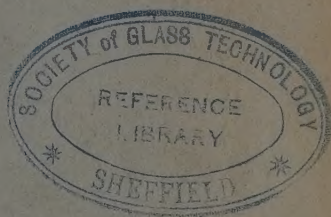


АКАДЕМИЯ НАУК СССР

*Int. Phys. Chem.*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ  
XXXV  
*II*



ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА • 1961

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Редакционная коллегия:*

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ,  
Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ,  
Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН,  
К. В. ЧМУТОВ

*Главный редактор* Я. И. ГЕРАСИМОВ

*Заместители главного редактора:* С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

*Отв. секретарь* Л. А. НИКОЛАЕВ

*К СЕМИДЕСЯТИЛЕТИЮ*  
*академика Б. А. КАЗАНСКОГО*

Глубокоуважаемый Борис Александрович,

Редколлегия и редакция журнала Физической химии горячо поздравляют Вас в день Вашего семидесятилетия, приветствуя в Вашем лице выдающегося советского ученого.

Ваша неиссякаемая энергия и самоотверженное служение Родине — прекрасный пример для советской молодежи, делу воспитания которой Вы отдали так много сил.

Желаем Вам, дорогой Борис Александрович, долгих лет жизни, здоровья и вдохновенного творческого труда во славу передовой советской науки.





# ОБ ИЗМЕРЕНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ МАКСИМАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ В ГАЗОВОМ ПУЗЫРЬКЕ

*В. В. Фесенко*

Метод максимального давления в газовом пузырьке давно используется для определения поверхностного натяжения жидкостей. Между тем, не существует единого мнения относительно зависимости результатов измерения от краевого угла смачивания [1—6].

Портер [7], а затем А. М. Левин [8], анализируя схему образования пузырька, доказали, что метод максимального давления не будет зависеть от значения краевого угла смачивания и расчеты следует производить по наружному радиусу капилляра только тогда, когда радиус кривизны пузырька, образованного на внешнем периметре, будет меньше радиуса кривизны пузырька, образованного на внутреннем периметре капиллярной трубки. Однако результаты работ [7, 8] не получили распространения, так как они применимы только в предельном случае, когда для измерений применяются очень узкие капилляры и пузырек фактически не отклоняется от сферической формы (в этом случае отношение  $r/a$  близко к нулю, где  $r$  — радиус трубки,  $a$  — корень квадратный из капиллярной постоянной).

Для общего случая при измерении поверхностного натяжения обычными капиллярами (до значения  $r/a = 1.5$ ) нами рассчитана табл. 1, по которой с достаточной точностью можно определить величину  $x/r$  для различных значений  $r/a$  при краевых углах смачивания \* 100, 110, 120 и 130°, где  $x$  — радиус кривизны пузырька, образованного на внутреннем периметре трубки радиуса  $r$ .

Сопоставляя величины  $\frac{x}{r}$  и  $\frac{X}{R}$ , где  $X$  — радиус кривизны пузырька, образованного на внешнем периметре капилляра радиуса  $R$ , определенный методом Сегдена [9], можно определить, по какому радиусу следует рассчитывать результаты. Если

$$\frac{X}{R} \leq \frac{x}{r}, \quad (1)$$

то расчет следует производить по  $R$  и метод не зависит от значения краевого угла. Следовательно, по (1) можно точно рассчитать, на какую величину нужно уменьшить толщину трубки, чтобы максимальное давление всегда соответствовало образованию пузырька на внешнем периметре трубки. Если не удастся изменить толщину стенки трубки в нужных пределах, то результаты опытов нужно рассчитывать по  $r$  с учетом краевого угла смачивания по одной из рассчитанных нами таблиц.

Значения  $x/r$  рассчитывались по уравнению капиллярности, которое Сегден [9] привел к виду

$$\frac{x}{r} = \frac{r}{b} + \frac{r}{a} \frac{z}{b} \sqrt{\beta/2}, \quad (2)$$

\* При краевом угле, большем 130°, для того, чтобы максимум давления соответствовал образованию пузырька на внутреннем периметре, нужны капилляры с очень толстой стенкой.

Таблица 1

Значения  $x/r$  для значений  $r/a$  от 0 до 1,5

$r/a$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
$\theta = 100^\circ$										
0,0	1,015	1,015	1,015	1,014	1,014	1,013	1,012	1,011	1,010	1,009
0,1	1,008	1,007	1,006	1,004	1,003	1,002	1,000	0,999	0,998	0,996
0,2	0,994	0,992	0,990	0,988	0,986	0,984	0,982	0,979	0,977	0,975
0,3	0,972	0,970	0,967	0,965	0,961	0,958	0,955	0,951	0,948	0,944
0,4	0,941	0,937	0,934	0,930	0,927	0,924	0,919	0,915	0,912	0,908
0,5	0,904	0,901	0,897	0,893	0,890	0,886	0,882	0,878	0,875	0,871
0,6	0,868	0,864	0,860	0,856	0,852	0,848	0,844	0,840	0,836	0,832
0,7	0,828	0,824	0,820	0,816	0,814	0,808	0,805	0,801	0,797	0,794
0,8	0,790	0,786	0,783	0,779	0,775	0,772	0,763	0,764	0,761	0,757
0,9	0,753	0,750	0,746	0,742	0,738	0,735	0,731	0,728	0,724	0,720
1,0	0,717	0,713	0,709	0,706	0,702	0,698	0,695	0,692	0,689	0,686
1,1	0,682	0,679	0,676	0,673	0,670	0,666	0,663	0,660	0,656	0,653
1,2	0,649	0,646	0,643	0,640	0,637	0,634	0,631	0,628	0,625	0,623
1,3	0,620	0,617	0,614	0,611	0,608	0,605	0,603	0,600	0,597	0,594
1,4	0,591	0,588	0,586	0,583	0,580	0,577	0,574	0,571	0,568	0,566
1,5	0,563									

$\theta = 110^\circ$										
0,0	1,062	1,062	1,062	1,061	1,061	1,061	1,061	1,060	1,059	1,058
0,1	1,057	1,057	1,056	1,055	1,054	1,053	1,052	1,050	1,050	1,049
0,2	1,047	1,045	1,044	1,041	1,040	1,038	1,036	1,033	1,031	1,029
0,3	1,026	1,023	1,021	1,018	1,016	1,013	1,010	1,007	1,004	1,002
0,4	0,998	0,995	0,992	0,989	0,986	0,983	0,980	0,976	0,973	0,970
0,5	0,966	0,962	0,959	0,956	0,952	0,949	0,945	0,942	0,939	0,935
0,6	0,930	0,927	0,923	0,919	0,916	0,912	0,908	0,905	0,901	0,897
0,7	0,893	0,890	0,886	0,882	0,879	0,875	0,871	0,867	0,864	0,860
0,8	0,858	0,853	0,849	0,846	0,842	0,838	0,834	0,830	0,827	0,823
0,9	0,819	0,816	0,812	0,808	0,804	0,801	0,797	0,793	0,790	0,787
1,0	0,783	0,780	0,776	0,773	0,769	0,766	0,762	0,758	0,755	0,751
1,1	0,748	0,745	0,742	0,739	0,736	0,732	0,729	0,726	0,723	0,720
1,2	0,717	0,714	0,711	0,708	0,705	0,702	0,698	0,695	0,692	0,688
1,3	0,685	0,682	0,678	0,675	0,672	0,669	0,666	0,663	0,660	0,657
1,4	0,654	0,651	0,648	0,646	0,643	0,640	0,637	0,634	0,631	0,629
1,5	0,626									

$\theta = 120^\circ$										
0,0	1,155	1,154	1,153	1,153	1,153	1,152	1,152	1,152	1,151	1,150
0,1	1,150	1,148	1,148	1,147	1,146	1,145	1,144	1,143	1,141	1,140
0,2	1,138	1,137	1,136	1,134	1,133	1,131	1,130	1,128	1,126	1,125
0,3	1,137	1,121	1,119	1,117	1,115	1,113	1,111	1,108	1,106	1,103
0,4	1,101	1,098	1,095	1,092	1,089	1,085	1,082	1,079	1,074	1,070
0,5	1,065	1,061	1,057	1,053	1,050	1,046	1,042	1,038	1,034	1,030
0,6	1,027	1,023	1,019	1,015	1,011	1,008	1,004	1,000	0,996	0,994
0,7	0,988	0,985	0,980	0,977	0,973	0,969	0,965	0,961	0,957	0,954
0,8	0,950	0,956	0,942	0,939	0,935	0,932	1,928	0,924	0,921	0,917
0,9	0,913	0,910	0,906	0,902	0,899	0,895	0,891	0,888	0,884	0,880
1,0	0,876	0,873	0,869	0,865	0,861	0,858	0,854	0,851	0,847	0,843
1,1	0,838	0,835	0,832	0,828	0,824	0,821	0,817	0,814	0,810	0,807
1,2	0,804	0,801	0,797	0,794	0,791	0,787	0,784	0,781	0,777	0,774
1,3	0,771	0,767	0,764	0,761	0,757	0,754	0,751	0,747	0,744	0,741
1,4	0,737	0,733	0,731	0,728	0,725	0,721	0,718	0,715	0,712	0,708
1,5	0,705									

$\theta = 130^\circ$										
0,0	1,306	1,305	1,305	1,305	1,304	1,304	1,304	1,303	1,302	1,302
0,1	1,301	1,300	1,300	1,299	1,298	1,297	1,296	1,295	1,294	1,293
0,2	1,291	1,289	1,287	1,285	1,284	1,281	1,279	1,276	1,274	1,272
0,3	1,270	1,268	1,266	1,263	1,261	1,258	1,256	1,253	1,251	1,248
0,4	1,245	1,242	1,239	1,236	1,232	1,228	1,225	1,221	1,218	1,215
0,5	1,211	1,207	1,204	1,200	1,197	1,193	1,189	1,185	1,181	1,177



Таблица 1 (продолжение)

$r/a$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,6	1,173	1,169	1,165	1,161	1,157	1,153	1,150	1,146	1,142	1,138
0,7	1,134	1,130	1,127	1,123	1,118	1,114	1,110	1,106	1,102	1,098
0,8	1,094	1,090	1,086	1,082	1,078	1,074	1,070	1,066	1,062	1,058
0,9	1,054	1,050	1,046	1,042	1,038	1,034	1,030	1,026	1,022	1,018
1,0	1,014	1,010	1,006	1,002	0,998	0,994	0,991	0,987	0,983	0,979
1,1	0,974	0,970	0,965	0,962	0,958	0,954	0,950	0,946	0,943	0,939
1,2	0,935	0,932	0,928	0,924	0,920	0,915	0,912	0,908	0,904	0,900
1,3	0,896	0,893	0,889	0,885	0,881	0,877	0,873	0,870	0,866	0,862
1,4	0,858	0,855	0,851	0,847	0,843	0,839	0,836	0,831	0,828	0,825
1,5	0,821									

где  $z$  — высота данной точки от вершины пузырька,  $b$  — радиус кривизны в вершине пузырька,  $x$  — радиус кривизны пузырька в данной точке.

Величина  $\beta$ , как известно, определяет форму пузырька и равна:

$$\beta = \frac{2b^3}{a^2}. \quad (3)$$

Поскольку  $\frac{r}{b} = \frac{r}{a} \frac{a}{b}$ , то, учитывая (3), получаем

$$\frac{r}{a} = \frac{r}{b} \sqrt{\beta/2}. \quad (4)$$

Значения  $r/b$  и  $\beta$  для различных краевых углов смачивания взяты из таблиц Башфорта [10]. Подставляя в (2) найденные  $r/a$  и соответствующие им по таблицам Башфорта и Адамса  $r/b$  и  $z/b$  для различных  $\beta$ , определяем  $x/r$  для различных краевых углов \* в зависимости от  $r/a$ . Путем точной интерполяции составлена табл. 1.

Определение по таблице величины  $x/r$  производится методом последовательных приближений, аналогично методу Сегдена [9].

Данные таблицы были использованы для расчетов поверхностного натяжения чистых металлов группы железа. Измерение поверхностного

Таблица 2

Поверхностное натяжение металлов группы железа, в  $\text{дин/см}$ 

Металлы	$t, ^\circ\text{C}$	Метод						
		лежащей капли			максимального давления			
		гелий		водород	гелий		водород	
		$\theta^\circ$	$\sigma$	$\theta^\circ$	$\sigma_\theta$	$\sigma_R$	$\sigma_\theta$	$\sigma_R$
Никель	1470	110 *	1500	110	1490	2270	1650 **	2520
	1700	110	—	—	1545	2320	—	—
Кобальт	1520	115	1640	110	1620	2500	1590	2460
Железо	1650	120	1610	120	1430	1930	1400	1890

\* Значения  $\theta$  округлены до 5.

\*\* Температура опыта  $1630^\circ$ .

натяжения производилось в вакуумной камере капиллярными трубками из окиси бериллия при непрерывной откачке камеры (вакуум  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст.). Для образования пузырьков использовался гелий или водород. Полученные результаты сопоставлялись со значениями поверхностного

\* В таблице Башфорта и Адамса приведена величина угла  $\phi$ , равная  $180 - \theta$ , где  $\theta$  — краевой угол смачивания.

стного натяжения образцов тех же металлов, определенных методом лежащей капли на подложках из окиси бериллия [11]. В табл. 2 приведены результаты опытов, где  $\sigma$  — значения поверхностного натяжения, определенные методом лежащей капли,  $\sigma_R$  и  $\sigma_0$  — значения, определенные методом максимального давления и рассчитанные по наружному радиусу трубки методом Сегдена [9] и по внутреннему радиусу с учетом краевого угла смачивания соответственно.

Так как точность измерения поверхностного натяжения каждым методом равна 5%, то совпадение  $\sigma$  и  $\sigma_0$  является удовлетворительным.

### Выводы

На основании таблиц Башфорта и Адамса рассчитаны таблицы для определения радиуса кривизны пузырька, по которому следует производить расчеты результатов поверхностного натяжения, определенных методом максимального давления в готовом пузырьке.

Применение таблиц иллюстрировано примером определения поверхностного натяжения металлов группы железа.

Институт металлокерамики  
и специальных сплавов  
АН УССР

Поступила  
13.VIII.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Sauerwald, J. Draht, Z. anorgan. und Chem., B154, 79, 1926.
2. Н. К. Адам. Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М.—Л., 1947.
3. В. К. Семенченко, Поверхностное явление в металлах и сплавах, Гостехиздат, 1957.
4. А. М. Левин, Заводск. лаборатория, 28, 92, 1952.
5. Т. П. Колесникова, А. М. Самарин, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 5, 63, 1956.
6. T. Jankowski, Zesz. nauk. Politechn. Łódzkiej, 2, 93, 1956.
7. A. W. Porter, Philos. Mag., 9, 1065, 1930.
8. А. М. Левин, Электрометаллургия. Научн. тр. Днепропетр. металлург. ин-та, 28, 95, 1952.
9. S. Sugden, J. Chem. Soc., 858, 1922.
10. T. Bashforth, An Attempt to test... etc., Cambridge University Press, 1883.
11. В. Н. Еременко, Ю. Н. Иващенко, В. И. Ниженко, В. В. Фесенко, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 7, 144, 1958.

### MAXIMUM GAS BUBBLE PRESSURE METHOD OF MEASURING SURFACE TENSION

V. V. Fesenko (Kiev)

#### Summary

In the maximum gas bubble pressure method of measuring the surface tension of liquids a criterion has been shown to exist, in cases when the liquid does not wet the capillary tube, for determining the radius of curvature of the bubble (for  $r/a$  values up to 1.5). Based on the Bashforth — Adams tables, values for determining the radius of bubbles formed at the inner perimeter of the tube have been tabulated for contact angles 100, 110, 120 and 130°. The use of the tables has been illustrated by examples of surface tension determinations of iron group metals.



## ОБ АССОЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

V. ЧИСЛА ПЕРЕНОСА  $\text{LiCl}$  и  $\text{LiI}$  В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. М. Сухотин, Д. Н. Сабурова и Г. В. Смирнова

В статье [1] результаты измерений чисел переноса ионов в растворах  $\text{LiBr}$  в сопоставлении с данными по электропроводности были использованы при обсуждении вопроса о составе частиц, участвующих в переносе электричества. Числа переноса, отвечающие концентрациям, расположенным по обе стороны от минимума на изотерме проводимости, оказались практически одинаковыми, что согласовалось с ранее высказанным предположением об отсутствии в таких растворах ионных тройников [2].

С целью дальнейшей проверки этого предположения мы произвели аналогичное исследование на примере еще двух солей —  $\text{LiCl}$  и  $\text{LiI}$ , растворенных в смешанных растворителях с достаточно низкой диэлектрической проницаемостью. Хлористый литий растворялся в смеси, содержащей 70 вес. % бутанола и 30 вес. % гексана ( $D = 10,1$ ), йодистый литий — в смеси 10 вес. % воды и 90 вес. % диоксана ( $D = 5,75$ ). Изотермы электропроводности для этих систем изображены на рисунке.

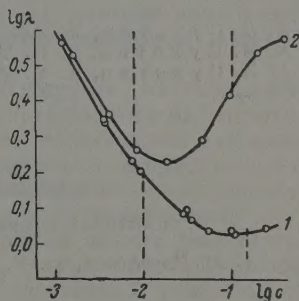
Методика измерений электропроводности и чисел переноса, а также способы очистки солей и растворителей уже были описаны ранее [1,3]. Числа переноса определялись кондуктометрическим методом, причем измерение сопротивлений производилось на переменном токе.

Вертикальными пунктирными линиями на рисунке обозначены концентрации растворов, для которых производились измерения чисел переноса. В обоих случаях эти концентрации выбирались так, чтобы им отвечали точки изотерм, расположенные слева и справа от минимума.

Результаты измерений представлены в таблице.

Числа переноса катионов при 25°

Растворитель	Соль	с, моль/л	Количество опытов	$\mu_+$
70% бутанола + 30% гексана	$\text{LiCl}$	0,01	16	$0,450 \pm 0,011$
		0,15	11	$0,443 \pm 0,015$
10% воды + 90% диоксана	$\text{LiI}$	0,008	5	$0,481 \pm 0,027$
		0,1	10	$0,455 \pm 0,022$



Изотермы электропроводности при 25°: 1 —  $\text{LiCl}$  в смеси 70% бутанола + 30% гексана; 2 —  $\text{LiI}$  в смеси 10% воды + 90% диоксана

Различия в числах переноса солей в разбавленных и концентрированных растворах лежат в пределах ошибок опыта.

Этот результат вместе с данными, полученными ранее для растворов LiBr, по-видимому, достаточно убедительно свидетельствует о том, что в растворах подобного типа отсутствуют ионные тройники и ток практически полностью переносится простыми ионами ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  и т. п.).

### Выводы

1. Измерены числа переноса ионов в растворах LiCl в смеси 70% бутанола + 30% гексана и LiJ в смеси 10% воды + 90% диоксана.

2. Сопоставление полученных данных с результатами измерений электропроводности подтверждает высказанное ранее предположение об отсутствии в подобных растворах ионных тройников.

Ленинградский  
институт прикладной  
химии

Поступила  
28.II.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 34, 63, 1960.
2. А. М. Сухотин, З. Н. Тимофеева, Ж. физ. химии, 33, 1602, 1959.
3. А. М. Сухотин, Е. М. Рыжков, Ж. физ. химии, 34, 762, 1960.

### ASSOCIATION OF IONS IN SOLUTIONS.

#### V. TRANSPORT NUMBERS OF LiCl AND LiJ IN MIXED SOLVENTS

*A. M. Sukhotin, D. N. Saburova and G. V. Smirnova (Leningrad)*

#### Summary

The transport numbers of LiCl ions in 70% butanol — 30% hexane solutions and of LiJ in 10% water and 90% dioxane solutions have been measured. A comparison of the data with the results of electroconductivity measurements confirms the earlier expressed assumption that ionic triplets are absent in such solutions.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ, ГИДРИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

### 1. ОКИСЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА НА ПОВЕРХНОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПРИ 20° В ПРИСУТСТВИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ

*О. К. Давтян и Е. Н. Овчинникова*

В основе наших работ лежат представления о механизме каталитического окисления на твердых катализаторах [1], которые применительно к изучаемой нами реакции окисления сернистого ангидрида могут быть сформулированы следующим образом.

Молекулы сернистого ангидрида, адсорбируясь на катализаторе, вступают во взаимодействие с кислородом, находящимся на поверхности катализатора в хемосорбированном состоянии. В результате взаимодействия образуется поверхностный активный комплекс, имеющий относительную подвижность по оси реакции. Через этот активный комплекс образуется поверхностное соединение, если энергия системы недостаточна для отрыва его от поверхности (т. е. при сравнительно низких температурах). Если же энергия системы достаточна для отрыва хемосорбированного  $\text{SO}_2$  от поверхности, то через поверхностный активный комплекс непосредственно образуется конечный продукт гетерогенного каталитического процесса.

Таким образом, при относительно низких температурах конечный продукт каталитической реакции остается на поверхности катализатора и блокирует ее. При достаточно высоких температурах продукт окисления отрывается от поверхности, переходя в газовую фазу, т. е. в этом случае наблюдается явление обычного гетерогенного катализа. Таким образом, установленный нами ранее факт низкотемпературного окисления  $\text{SO}_2$  [1], заканчивающийся фиксацией окисленного продукта на поверхности катализатора, можно рассматривать как случай своеобразного «замораживания» каталитического процесса на первой стадии каталитического окисления. Вследствие этого изучение низкотемпературного окисления сернистого ангидрида на твердых катализаторах представляет определенный теоретический, а возможно, и практический интерес. Такое изучение оказалось возможным благодаря разработанному нами методу химического отрыва хемосорбированного  $\text{SO}_3$  от поверхности. Принцип этого метода основан на том, что вода, имея большое химическое сродство к  $\text{SO}_3$ , отрывает его от поверхности катализатора и переводит в жидкую фазу в виде  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , количество которой легко определяется аналитически. Этим методом имеется возможность установить не только сам факт окисления  $\text{SO}_2$  на поверхности катализатора при низких температурах, но и количественно определить образующуюся серную кислоту на единицу веса либо единицу поверхности катализатора.

В предыдущих наших работах [1, 2] это было установлено для многих катализаторов, причем особо интересным катализатором оказался активированный уголь, на котором при низких температурах идет каталитическое окисление сернистого ангидрида, а при высоких температурах уголь восстанавливает  $\text{SO}_3$  до  $\text{SO}_2$ .



Целью настоящей работы является разработка достаточно точной методики исследования механизма низкотемпературного окисления сернистого газа на твердых катализаторах, заканчивающегося блокировкой поверхности последнего, а также изучение окисления сернистого газа на поверхности активированного угля в присутствии водяных паров, сильное положительное влияние которых на этот процесс нами было показано в предыдущей работе [2]. Выявление роли водяных паров при каталитическом окислении  $\text{SO}_2$  является необходимым этапом наших исследований; как известно, вода в контактном производстве серной кислоты является каталитическим ядом.

### Экспериментальная часть

**Методика.** В экспериментальном отношении поставленная задача сводится к изучению адсорбции и хемосорбции сернистого ангидрида на поверхности катализатора и последующего изучения природы и количества хемосорбированного продукта окисления.

Для этой цели нами была сконструирована специальная вакуумная адсорбционная установка, схема рабочей части которой представлена на рис. 1.

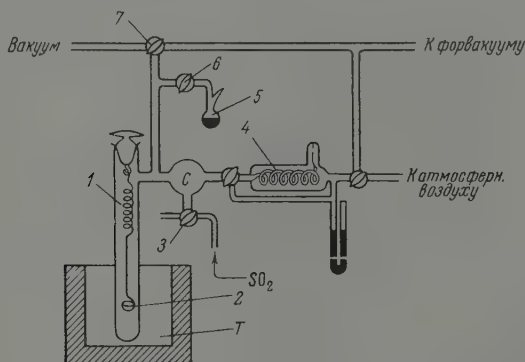


Рис. 1. Схема рабочей части адсорбционной установки

В чашечку 2 пружинных кварцевых весов помещался исследуемый катализатор, который затем подвергался обезгаживанию в вакууме при определенной температуре, поддерживаемой воздушным термостатом  $T$  при помощи автоматической терморегулировки с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Давление в системе при этом определялось манометром Мак-Леода. После обезгаживания катализатора кран 7 перекрывался и в адсорбционную часть установки имелась возможность впустить определенное количество водяных паров из ампулы 5 с кристаллогидратом. Далее, через кран 3 вводился порциями сернистый газ, либо смесь его с кислородом, при этом сернистый газ очищался, проходя пузырьками через концентрированную серную кислоту. Давление газа в адсорбционной части установки определялось пружинным манометром 4. Величина адсорбции определялась по показанию кварцевых пружинных весов 1. Таким образом, в нашей установке можно было изучать изотермы адсорбции и десорбции газов в отсутствие либо в присутствии различных количеств водяных паров. Последняя точка на кривой десорбции определяла значение остаточной адсорбции на катализаторе. После этого катализатор извлекался из установки и подвергался отмывке в кипящей дистиллированной воде. При этом образовавшаяся серная кислота смывалась с катализатора и затем определялась титрованием едкой щелочью.

Таким образом, разработанная нами методика состоит в изучении изотермы адсорбции и десорбции  $\text{SO}_2$  на катализаторе при определенном количестве водяных паров в системе (либо в отсутствие их), установлении величины остаточной адсорбции и определения количества окисленного  $\text{SO}_2$ , зафиксированного при данной температуре на поверхности катализатора в виде  $\text{SO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Исследование окисления сернистого ангидрида на поверхности активированного угля при  $20^\circ$ . В данной работе приводятся результаты исследования адсорбции и окисления сернистого ангидрида на поверхности активированного



угля. Активированный беззольный угольготавливался нами обычным методом из перекристаллизованной сахарозы. Параллельные опыты, проведенные на беззольном угле и на древесном активированном угле, обеззоленном соляной кислотой, показали, что для изучаемых нами явлений зольность угля не оказывает каких-либо влияний качественного характера. Данные, приведенные в настоящей работе, получены для древесного активированного угля, обеззоленного соляной кислотой.

При определении количества серной кислоты, смываемой с угля, надо иметь в виду то обстоятельство, что серная кислота из водных растворов адсорбируется на угле и вследствие его высокой пористости, а частично и химического взаимодействия смыть полностью всю серную кислоту с угля не удается. Поэтому в наших опытах необходимо было внести поправку, учитывающую остаточную адсорбцию серной кислоты на угле в условиях нашей методики отмывки. Для определения величины этой поправки мы изучили адсорбцию серной кислоты и полноту десорбции ее при отмывке кипящей дистиллированной водой на изучаемом образце активированного угля. При этом было установлено, что остаточная адсорбция серной кислоты составляла 0,17 моль/г. Эта поправка учтена во всех данных, приведенных в настоящей работе.

Для установления влияния водяных паров на окисление нами была проведена следующая серия опытов.

Навеска активированного угля обезгаживалась в вакууме в течение 8 час. при  $270^{\circ}$ . Затем при  $20^{\circ}$  на ней происходила адсорбция водяных паров до наступления равновесия. После этого в адсорбционную установку порциями впускался сернистый газ, содержащий 3% кислорода. Так как процесс окисления проходит медленнее процесса обычной адсорбции, то после впуска первой порции газа равновесие наступало медленно и выдержка составляла 16—18 час. При дальнейшем повышении давления сернистого газа равновесие наступало быстро и выдержка составляла 2 часа. Для определения остаточной адсорбции система откачивалась в течение 8 час. Каждый такой опыт заканчивался отмывкой катализатора в кипящей воде и определением в ней количества серной кислоты. Эта серия опытов проведена на девяти порциях угля с разным количеством предварительно адсорбированных водяных паров в пределах от 0 до 23 ммоль/г.

На рис. 2 приведена изотерма адсорбции и десорбции для угля без предварительно адсорбированных водяных паров. На рис. 3 представлены подобные изотермы для трех образцов с различным количеством водяных паров. Как видно из приведенных изотерм, десорбция характеризуется гистерезисом, который обуславливается величиной остаточной адсорбции. Сопоставление величины остаточной адсорбции с весом  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , смывтой с угля в каждом опыте, приведено в нижеследующей таблице.

Как видно из приведенной таблицы, между остаточной адсорбцией и количеством образовавшейся  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеется определенное соответствие и в некоторых случаях полное равенство. В случае малого количества водяных паров и малого количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  величина остаточной адсорбции меньше веса смывтой кислоты (№ 1, 2, 3). Здесь величина остаточной ад-

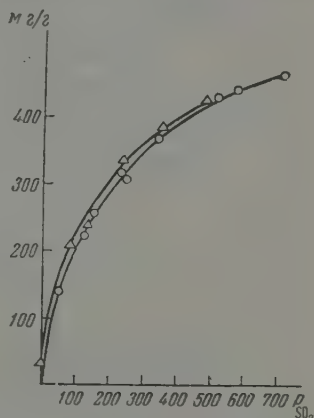


Рис. 2. Изотермы: 1 — адсорбции и 2 — десорбции на активированном угле

сорбции ближе к весу  $\text{SO}_3$ , чем к весу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наоборот, для большого количества окисленного продукта остаточная адсорбция либо равна, либо несколько больше веса серной кислоты, но никогда не бывает меньше его. Поэтому можно считать, что окисленный продукт в присутствии достаточного избытка водяных паров фиксируется на поверхности активированного угля в виде молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При достаточно полном покрытии

поверхности молекулами водяные пары уже не могут полностью десорбироваться с поверхности вследствие связи с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (даже при восьмичасовой откачке). В этих случаях величина остаточной адсорбции будет несколько большей, чем количество окисленного  $\text{SO}_2$  в виде  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вышеуказанные соответствия между количеством смытой серной кислоты и остаточной адсорбцией нами были получены в многочис-

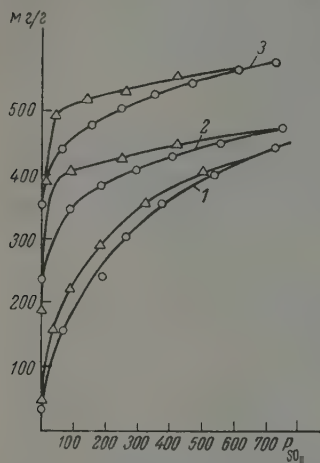


Рис. 3. Изотерма адсорбции (кружки) и десорбции (треугольники) на угле с разным количеством предварительно адсорбированных водяных паров: 1 — 1,98; 2 — 13; 3 — 19,6 ммоль  $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$

сленных опытах повторных серий и в различных других экспериментах, не приводящихся в данной работе.

Зависимость количества окисленного  $\text{SO}_2$  от количества предварительно адсорбированных водяных паров представлена на рис. 4. Как видно из этого рисунка, окисление возрастает с ростом количества водяных паров на угле сначала линейно, затем достигается некоторый предел, после которого наступает резкое падение. Спадающая часть кривой не представляет интереса, так как она лежит в области капиллярной конденсации водяных паров и объясняется выключением части поверхности катализатора из реакции вследствие заполнения мелких пор жидкой водой.

На количество окисленного  $\text{SO}_2$  оказывают влияние не только водяные пары, но также и концентрация кислорода в газовой фазе. Влияние парциального давления кислорода на окисление при постоянном количестве адсорбированных водяных паров на угле, соответствующем максимуму на кривой рис. 3 (16 ммоль  $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$ ), представлено на рис. 5. В этой серии опытов изотермы снимались в том же временном и температурном режиме, как и в предыдущей серии. Как видно из кривой рис. 5, рост парциального давления кислорода увеличивает окисление, которое достигает некоторого предела.

Полученные нами результаты, устанавливающие положительное влияние водяных паров на низкотемпературное окисление  $\text{SO}_2$  на поверхности активированного угля, можно объяснить следующим образом:  $\text{SO}_2$ ,

#### Хемосорбция и окисление на угле при 20°

№	Предварительно адсорбировано $\text{H}_2\text{O}$ , ммоль/г	Величина остаточной адсорбции, мг/г	Смыто $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мг/г
1	0,0	31	45
2	1,98	44	58
3	3,66	76	80
4	8,20	152	153
5	12,6	200	194
6	13,0	186	183
7	16,4	242	218
8	19,6	213	213
9	22,8	117	117

взаимодействуя с хемосорбированным кислородом на активных центрах, образует хемосорбированный  $\text{SO}_3$ , блокирующий последние. В случае присутствия водяных паров молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  реагируют с хемосорбированным  $\text{SO}_3$ , образуя молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которые, по всей видимости, не являются прочно связанными с активными центрами и вследствие диффузии смещаются на другие участки поверхности катализатора, освобождая

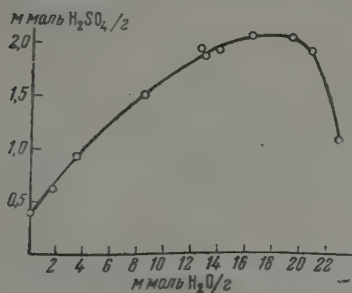


Рис. 4

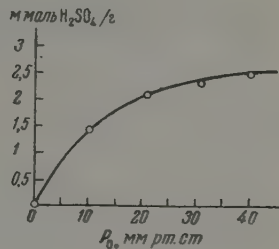


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость количества окисленного  $\text{SO}_2$  на угле от количества предварительно адсорбированных водяных паров

Рис. 5. Зависимость количества окисленного  $\text{SO}_2$  на угле от парциального давления кислорода

дая активные центры для дальнейшего окисления. Таким образом, каждый активный центр многократно может участвовать в окислении. Однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Далее нами был изучен вопрос о способности активированного угля регенерировать свою каталитическую активность в отношении низкотемпературного окисления  $\text{SO}_2$ , после того как с его поверхности удален окисленный продукт. Для этой цели с одной и той же навеской угля повторно проводилось несколько опытов по вышеописанной методике в присутствии одного и того же количества водяных паров (14 ммоль/г). Оказалось, что при шестикратном повторении опыта количество образовавшейся  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не изменялось, а варьировало только в пределах ошибок опыта и составляло  $1,91 \pm 0,12$  ммоль/г, что соответствует активности активированного угля на кривой рис. 3.

Образовавшуюся серную кислоту на угле можно также удалить с поверхности путем термического разложения при прогреве в вакууме, так как при температурах выше  $200^\circ$  серная кислота на угле восстанавливается до  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Такое разложение мы проводили при  $270^\circ$ , после чего на данной навеске угля производилось повторное окисление  $\text{SO}_2$ . При этом каталитическая активность угля осталась не изменившейся.

Таким образом, уголь полностью сохраняет свою каталитическую активность в отношении реакции низкотемпературного окисления  $\text{SO}_2$  после удаления продукта окисления с его поверхности. Это означает, что в процессе низкотемпературного окисления  $\text{SO}_2$  активированный уголь ведет себя как обычный катализатор.

### Выводы

1. Разработана методика определения адсорбции и окисления сернистого ангидрида на твердых катализаторах при низких температурах, когда продукт окисления остается адсорбированным на поверхности.

2. Показано, что продукт окисления  $\text{SO}_2$  на поверхности угля в присутствии водяных паров при  $20^\circ$  удерживается на ней в виде  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3. С ростом количества адсорбированных водяных паров возрастает количество серной кислоты, образовавшейся на угле, достигая некоторого предела, величина которого зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе.

4. Каталитическая способность активированного угля полностью восстанавливается после удаления с его поверхности серной кислоты.

Одесский государственный  
университет им. И. И. Мечникова  
Кафедра физической химии

Поступила  
28.IV.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Давтян и Е. Н. Овчинникова, Докл. АН СССР, **104**, 875, 1955.
2. Е. Н. Овчинникова и О. К. Давтян, Ж. физ. химии, **30**, 1735., 1956.

#### INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF OXIDATION, HYDROGENATION AND ELECTROCHEMICAL COMBUSTION ON SOLID CATALYSTS.

##### I. OXIDATION OF SULFUR DIOXIDE ON ACTIVATED CARBON AT 20°C. IN THE PRESENCE OF WATER VAPOR

*O. K. Davtyan and E. N. Ovchinnikova (Odessa)*

#### S u m m a r y

A method has been developed for determining adsorption and oxidation of sulfur dioxide on solid catalysts at low temperatures when the oxidation products remain adsorbed on the catalyst surface. It has been shown that the products of  $\text{SO}_2$  oxidation on a carbon surface at 20°C. are held on the surface in the form of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The amount of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formed increases with the amount of adsorbed water vapor, reaching a certain limit that depends upon the partial oxygen pressure of the gaseous phase. The catalytic activity of activated carbon is completely restored after removal of the sulfuric acid from the surface.



## ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ УРАНАТОВ

## II. УРАНАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ УРАНИЛКИСЛОРОДНЫЕ ЦЕПОЧКИ

Л. М. Ковба, Г. П. Полунина, Е. А. Ипполитова,  
Ю. П. Симанов и Викт. И. Спицын

Ранее [1] нами были рассмотрены уранаты, содержащие тетрагональные или псевдотетрагональные слои  $(\text{UO}_2)_\infty$ . В настоящей работе рассматриваются уранаты, содержащие уранилкислородные цепочки. К ним относятся изученные нами  $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$  и  $\beta\text{-CdUO}_4$ .

## Экспериментальная часть

Сплавлением закиси-окиси урана с избытком хлористого кадмия были получены игольчатые кристаллы  $\beta\text{-CdUO}_4$ , из которых удалось отобрать монокристаллы. Моноуранат кадмия был изучен методами Лауэ, качания и порошка ( $K$ -излучение Fe и Cu). Получить монокристаллы  $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$  не удалось, поэтому для его изучения применялся только метод порошка ( $K$ -излучение Fe). Методика исследования идентична применявшейся в предыдущей работе [1]. Все данные приведены в кХ.

Дебаеграмма  $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$  была проиндексирована в предположении ромбической базоцентрированной ячейки с осями  $a = 9,74$ ;  $b = 5,72$   $c = 3,49$  Å. Результаты индексирования приведены в табл. 1.

Плотность, рассчитанная в предположении, что на ячейку приходится две формульные единицы, составляет 5,91, что близко значению  $\rho_{\text{рент}} = 5,71$  для  $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$  [1].

На дебаеграмме  $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$  (табл. 1) присутствуют только отражения с индексами, удовлетворяющими условию  $h + k = 2n$ , никаких других систематических погасаний нет, следовательно, дифракционная группа —  $mmmC$  с возможными пространственными группами  $Cmm$ ,  $Cmmm$  и  $C222$ . Необходимо иметь в виду, что указанные пространственные группы отражают лишь симметрию расположения атомов урана из-за того, что влияние атомов натрия и кислорода незначительно и может не сказаться на дифракционной картине.

Пространственная группа  $Cmmm$  была нами выбрана для предварительного рассмотрения. На два узла ячейки приходится два атома урана, кратчайшее расстояние между ними равно кратчайшему расстоянию между узлами ячейки, т. е. 3,49 Å. Ранее [1] нами была показана зависимость кратчайшего расстояния U — U от типа уранилкислородного мотива. Значение кратчайшего расстояния U — U 3,49 Å соответствует случаю бесконечных цепочек  $(\text{UO}_2)_\infty$ . Направление, в котором наблюдается это расстояние, совпадает с направлением цепочки, следовательно, цепочки расположены вдоль оси  $z$ .

Размеры уранильной группы и ребра октаэдра, которые равны соответственно  $2(d_{\text{U-O}} + r_{\text{O}}) \sim 6,5$  и  $4r_{\text{O}} \sim 5,44$  Å, будут определять размеры цепочки в двух направлениях, перпендикулярных оси  $z$ . Величина 6,5 Å несколько завышена, так как при ее расчете за  $r_{\text{O}}$  взят ионный радиус кислорода, а связь в уранильной группировке является ковалентной. Расстояние между атомами урана в соответствующих направлениях не может быть меньше размеров цепочки, поэтому естественно предположить, что

Таблица 1

Результаты индирования дебаграммы  $\alpha = \text{NaUO}_4$ 

I	$1/a_H^2 \cdot 10^4$	hkl	$1/a_P^2 \cdot 10^4$	I	$1/a_H^2 \cdot 10^4$	hkl	$1/a_P^2 \cdot 10^4$
5	413	110	411,5	—	—	710	5475
1	821	200	422	2	5713	041	5716
		001	820,5	3	5827	621	5842
		020	1224			241	6138
10	1240	111	1231	4	6123		
		201	1242			132	6142
2	1639	310	1255	5	6210	422	6184
2	1680	220	1646			531	6211
3	2038	400	1688			512	6225
3	2076	021	2044	3	6289	711	6295
3	2076	311	2075	3	6567	440	6584
6	2463	221	2466	4	6979	332	6985
2	2508	401	2508	4	7058	602	7080
		420	2902	5	7406	003	7384
3	2925	510	2943			441	7404
2	3280	002	3282			801	7572
		131	3680	3	7735	150	7755
		112	3694	1	7804	113	7795
		202	3704	2		203	7806
8	3691	330	3703			703	7923
		421	3722	2	7944	820	7976
5	3764	511	3763	2	8160	042	8178
		600	3798	4	8295	622	8304
						151	8575
						350	8599
						242	8600
8	4529	022	4506				
		331	4523	5	8589	023	8608
1	4609	312	4537			313	8639
3	4942	601	4618			532	8673
		040	4896	5	8661	640	8694
		222	4928			731	8743
2	5016	620	5022			712	8757
2	5312	240	5318	5	8751	821	8796
2	5391	530	5391				

уранильная группировка расположена вдоль оси  $x$  (так как вдоль оси  $y$  расстояние  $U - U$  равно 5,72 Å, т. е. заметно меньше размеров уранильной группы). Остальные кислородные атомы будут располагаться в плоскости  $yz$ .

Учитывая постоянство расстояния  $U - O$  в уранильной группировке уранатов, приходим к следующему расположению атомов урана и кислорода (пространственная группа  $Cmm$ ):  $2U$  в  $(a)$ : 0,0,0;  $4O_I^*$  в  $(i)$ :  $\pm 0, 0, y$ , с  $y = 0,195$ ;  $4O_{II}$  в  $(h)$ :  $\pm x, 0, \frac{1}{2}$  с  $x = 0,245$ . В случае такого расположения атомов урана и кислорода размещение натрия по правильной системе точек  $4(f)$ :  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$ ;  $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$  является наиболее вероятным. Значения межатомных расстояний  $U - 2O_I = 1,90$ ;  $U - 4O_{II} = 2,24$ ;  $Na - 2O_{II} = 2,44$ ;  $Na - 4O_I = 2,32$ ;  $O - O = 2,73$  (кратчайшее расстояние). Соответствие межатомных расстояний наблюдающимся в других структурах подтверждает правильность предложенного расположения атомов.

На рис. 1 и 2 показано строение цепочек  $(UO_2)_O_2$  и проекция структуры  $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$  на плоскость (001).

Уранат натрия, изучавшийся Захариасеном [2], вероятно, является третьей полиморфной модификацией  $\text{Na}_2\text{UO}_4$ .

\* Здесь и далее  $O_I$  — кислородные атомы уранильной группировки.

Для  $\beta$ - $\text{CdUO}_4$  нами была найдена ромбическая базоцентрированная ячейка с  $a = 7,01$ ;  $b = 6,836$ ;  $c = 3,52$ ;  $\rho_{\text{рент}} = 8,19$ ;  $Z = 2$ . На дебаеграмме  $\beta$ - $\text{CdUO}_4$  присутствовали только линии, удовлетворяющие условию  $h + k = 2n$ . В свою очередь среди этих линий наибольшую интенсивность имели линии, удовлетворяющие условию гранецентрированной ячейки. Дифракционная группа  $mmmC$ ---, которой соответствовали правила погасания и симметрия рентгенограмм кача-

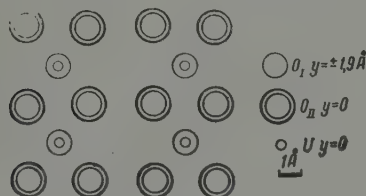


Рис. 1. Уранилкислородные цепочки в  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{UO}_4$  (проекция на плоскость  $yz$ )

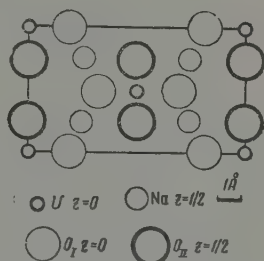


Рис. 2. Расположение атомов в  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{UO}_4$  (проекция на плоскость  $xy$ )

ния и Лауэ, не могла считаться определенной однозначно, поскольку оба тяжелых атома (U и Cd) могли находиться в частных положениях.

Первоначальное рассмотрение возможной структуры было проведено в группе  $Cmmm$ . Уже вышеуказанные закономерности в изменении интенсивности отражений делали наиболее вероятным расположение U в 2 (a): 0, 0, 0 и Cd в 2 (c):  $1/2, 0, 1/2$ . Как и следовало ожидать, расчет величин  $\rho |F|^2$  подтвердил правильность такого расположения (табл. 2).

Таблица 2

Значения интенсивностей в  $\rho |F|^2$  для  $\beta$ - $\text{CdUO}_4$

$hkl$	I	$\rho  F ^2$	$hkl$	I	$\rho  F ^2$	$hkl$	I	$\rho  F ^2$
110	2	3,4	420	8	30	003		
001	4	13,6	022	6	17	422	10	27,5
200	2	11,9	240	10	30	600		
020	1	2,8	041	8	34	242	10	25
111	6	24	331	2	4,1	441		
201	$1/2$	2,7	222	—	4,1	113	10	27
220	$1/2$	2,7	421	—	2,1	060	8	21,5
021	$1/2$	5,2	241	—	4,1	531	8	21,5
310	10	35	312	—	2,1	351	—	1,4
130			510	—	4,1	203	—	1,4
221			132	—	2,1	023		
311			150			601	8	11,8
						620		
131	10	35	511	10	25	260		
400	6	16,5	151	10	25	061	8	14,5
002	2	8,2	402	3	12	512		
040								
112	1	4,8	440	10	23,5			
330	2	2,4	042	—	5,3			
			332					
202	8	17	530					
401			350	—	1,8			

Кратчайшее расстояние  $U-U$  соответствует цепочкам из октаэдров, связанных общими ребрами. Это приводит к следующему расположению атомов кислорода:  $4O_I$  в (i):  $\pm 0, y, 0$  с  $y = 0,278$ ;  $4O_{II}$  в (h):  $\pm x, 0, \frac{1}{2}cx = 0,200$  (параметры  $y_{O_I}$  и  $x_{O_{II}}$  рассчитаны из расстояний  $U-O_I = 1,90$  и  $O_{II}-O_{II} = 2,7$ ). К тому же расположению атомов кислорода приходим и при рассмотрении структуры в группах  $C_{222}$  и  $C_{3m}$ .

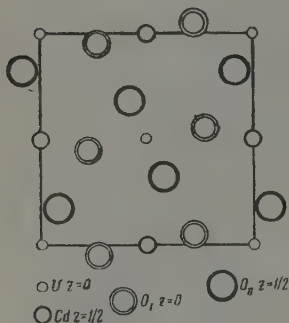


Рис. 3. Проекция структуры  $\beta$ - $CdUO_4$  на плоскость (001)

Такого рода искажения первоначального варианта структуры приводят к пространственной группе  $P6_{3m}$ ;  $2U$  в (a);  $2Cd$  в (d);  $4O_I$  в (g) с  $x = 0,05$ ;  $y = 0,275$ ;  $4O_{II}$  в (h) с  $x = -0,175$ ;  $y = 0,08$ . На рис. 3 показана проекция структуры  $\beta$ - $CdUO_4$  на плоскость (001).

### Выводы

1. Сплавлением  $U_3O_8$  с избытком хлористого кадмия получены монокристаллы  $\beta$ - $CdUO_4$ .
2. Определены параметры ячеек  $\beta$ - $CdUO_4$  (методы Лауэ, качания, порошка) и  $\alpha$ - $Na_2UO_4$  (метод порошка).
3. В структурах  $\alpha$ - $Na_2UO_4$  и  $\beta$ - $CdUO_4$  найдены бесконечные уранил-кислородные цепочки  $(UO_2)_n$  из октаэдров, связанных общими ребрами. Атомы натрия и кадмия располагаются в октаэдрических пустотах между уранилкислородными цепочками.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Кафедра неорганической химии

Поступила  
23.VI.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Ковба, Е. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов, Викт. И. Спицын, Ж. физ. химии, 35, № 3, 1961.
2. W. H. Zachariasen, Manch. Pr. Report C P — 2611, стр. 14. цит. по Acta. cryst. 7, 795, (1954).

### THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF URANATES.

#### II. URANATES CONTAINING URANYL — OXYGEN CHAINS

T. M. Kovba, G. P. Polunina, E. A. Ippolitova, Yu. P. Simanov  
and Vikt. I. Spitsyn (Moscow)

### Summary

The structures of  $\alpha$ - $Na_2UO_4$  and  $\beta$ - $CdUO_4$  contain infinite chain octahedra of  $(UO_2)_n$  joined by common edges. The sodium and cadmium atoms are in the center of several distorted octahedra, connecting the uranyl oxide chains together.



## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

*В. Вавжичек*

На основании многих опытов доказано, что вода является единственной жидкостью, которая способствует различным процессам, происходящим в ультразвуковом поле [1—3]. Объясняется это тем, что сама вода под влиянием ультразвуков подвергается гомолитичному распаду на свободные радикалы Н и ОН, которые отличаются высокой активностью в химических реакциях. Аллен [4] и Вейсс [5] предполагают, что свободные атомы Н и радикалы ОН могут образоваться в результате резкого воздействия на молекулы воды, которые диссоциируют непосредственно, а не ионотенно



В том и другом случае образуются радикалы Н, обладающие сильными восстановительными свойствами, и радикалы ОН, обладающие исключительно окислительными свойствами. Следовательно, при наличии в воде кислорода существует возможность образования радикалов  $\text{HO}_2$ , присутствие которых установили Фонер и Хадсон [6]. Радикалы эти в присутствии атомарного водорода преобразуются в устойчивые радикалы ОН



В том случае, если в озвученном растворе находится восстанавливающий агент, радикалы ОН способны восстанавливаться:  $\text{OH} + e = \text{OH}^-$ . Если же в воде находится растворенный водород, то радикалы ОН исчезнут в соответствии с уравнением реакции



а вещества с окислительными свойствами, присутствующие в системе, будут восстановлены под влиянием радикалов Н ( $\text{H} - e = \text{H}^+$ ).

Бёте [7] доказал, что водные растворы перманганата калия восстанавливаются в ультразвуковом поле до двуокиси марганца. Количественно этот процесс исследовали Номото и Окуи [8]. Двухлористая ртуть под влиянием ультразвуковых волн восстанавливается до однохлористой [7]. В работе [9] показано, что при озвучении воды, к которой добавлен сероуглерод, наряду с полисульфидами и коллоидальной серой образуется также сернистый водород. Вавжичек с сотрудниками [10] также доказали, что при озвучении водной эмульсии сернистого водорода из нее выделяется коллоидальная сера. Окисные соли железа восстанавливаются в водных растворах, насыщенных водородом, до закисных солей железа [11]. Автор этой работы нашел, что водный раствор золотохлористоводородной кислоты восстанавливается в ультразвуковом поле до коллоидального золота, окрашенного в лиловый, голубой, красный и даже зеленый цвет [12]. Мёккель [13] произвел восстановление соли тетразола в ультразвуковом поле. Шимальяк [14] подтвердил, что водный раствор метиленовой сини в ультразвуковом поле обесцвечивается.

### Экспериментальная часть

Для опытов использованы 0,05-, 0,1-, 0,2- и 0,3%-ные растворы платинохлористоводородной кислоты марки «ч. д. а.» фирмы Хираи (Прага). Все растворы приготовлены на двукратно перегнанной воде. Озвучение производилось в одинаковых сосудах, в которые каждый раз вливалось по 50 мл соответствующего раствора платинохлористоводородной кислоты. Магнетострикционный преобразователь с поверхностью излучения

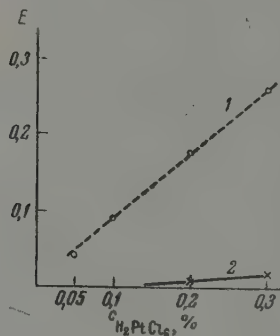


Рис. 1. Изменения экстинкции растворов платинохлористоводородной кислоты до и после озвучения

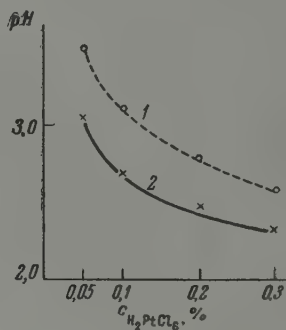


Рис. 2. Изменения pH растворов платинохлористоводородной кислоты до и после озвучения

5,1 см<sup>2</sup> охлаждался током воздуха, так что температура раствора, измеренная непосредственно после озвучения, возросла лишь на несколько градусов. Все растворы подвергались действию ультразвука частотой 21 кГц и электрической мощностью ~4,5 W/мл. Измерения производились под атмосферным давлением. Восстановление платинохлористоводородной кислоты производилось как в растворах, насыщаемых в период озвучения водородом, так и в растворах без применения водорода.

Влияние концентрации  $H_2PtCl_6$  на количество полученной платины. Перед озвучением измерялись коэффициенты молярного поглощения растворов  $H_2PtCl_6$ . По данным, полученным в результате трехкратного измерения каждого раствора, получена кривая зависимости коэффициента молекулярного поглощения раствора от концентрации  $H_2PtCl_6$  (рис. 1, кривая 1). Произведено было также измерение pH перечисленных растворов. Полученные данные представлены на рис. 2 (кривая 1). Далее растворы платинохлористоводородной кислоты подвергались действию ультразвуковых волн в течение 2 мин. и переносились в высокие пробирки диаметром 1,5 см. В период озвучения через раствор пропусклся водород.

Во всех случаях отмечено, что растворы принимали серую окраску с зеленым оттенком. Через 2 часа растворы обесцвечивались, что указывало на быструю коагуляцию отдельных молекул платины. Перекись водорода энергично разлагала полученный на дне пробирки тонкий черный осадок платины (чернь платиновая).

После полной седиментации платиновой черни производилось повторное измерение коэффициента молекулярного поглощения использованных растворов. Кривая, полученная на основании средних данных из трех измерений каждого раствора после озвучения, представлена на рис. 1 (кривая 2). Эта кривая, так же как и кривая изменения концен-

трации  $\text{HCl}$ , образовавшегося в результате восстановления  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , показывает, что практически все количество  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  восстанавливается, особенно в растворах менее концентрированных. Измерение  $\text{pH}$  растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  после озвучения указывает на увеличение содержания водородных ионов (рис. 2, кривая 2).

Влияние продолжительности озвучения на количество полученной платины. Одинаковые количества (50 мл) 0,2%-ного раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  озвучивались при одновременном пропускании водорода в течение 0,5; 1; 1,5 и 2 мин. Затем озвученные растворы переливались в высокие пробирки и наблюдалась скорость накопления платины, осаждающейся на дне пробирки. Во всех случаях установлено, что для полной седиментации частиц  $\text{Pt}$  требуется почти одинаковое время. Установлено, что количество осадка восстановленной  $\text{Pt}$  тем больше, чем дольше действие ультразвуковых волн на растворы  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (см. таблицу).

Из приведенных данных видно, что количество восстановленной  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в ультразвуковом поле не может быть представлено только как функция времени. Отсутствие в растворе в начале озвучения частиц  $\text{Pt}$ , действующих как зародыши, образует для ультразвуковых волн иные условия, нежели в то время, когда начинают образовываться платиновые частицы: уменьшается концентрация  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и возрастает  $\text{pH}$  раствора. Необходимо также отметить, что выше определенной ограниченной концентрации  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  количество восстановленной платины будет уменьшаться.

Образование платиновой черни, а также увеличение концентрации  $\text{HCl}$  в растворах  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  после озвучения указывает, что механизм восстановления  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в ультразвуковом поле можно представить следующим образом: вода под влиянием ультразвуков подвергается гомолитичному распаду



Радикалы  $\text{OH}$ , обладающие исключительно сильными окислительными свойствами, заменяются в присутствии молекулярного водорода на восстанавливающие атомы водорода



которые восстанавливают платинохлористоводородную кислоту согласно уравнению



Как видно, из каждой молекулы  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  образуются шесть молекул соляной кислоты. Поэтому во время восстановления платинохлористоводородной кислоты удельная проводимость возрастает от величины, отвечающей исходному раствору, до величины, характерной для образовавшегося  $\text{HCl}$ , что очевидно, поскольку никакие другие электролиты не принимают участия в реакции.

Одним из доводов, подтверждающих вышеуказанный механизм восстановления платинохлористоводородной кислоты, является тот факт, что растворы, озвученные в идентичных условиях без водорода, не дают платиновой черни. В результате озвучения водных растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  без применения водорода получен светло-коричневый осадок, очень слабо разлагающийся перекись водорода. Вероятно, в результате окислительно-восстановительного процесса образуется также окис платины  $\text{Pt}_2\text{O}_3$ .

Концентрация $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , %	Продолжи- тельность озвучения, мин.	Восстанов- лено $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , %
0,2	0,5	12,0
0,2	1,0	38,0
0,2	1,5	79,0
0,2	2,0	92,0

## Выводы

1. Произведено восстановление водных растворов платинохлористоводородной кислоты под влиянием ультразвука частотой 21 кГц и электрической мощностью около 4,5 Вт/мл исследуемого раствора.

2. Водные растворы платинохлористоводородной кислоты в присутствии водорода восстанавливаются в ультразвуковом поле до платиновой черни. Полученная платиновая чернь энергично разлагает перекись водорода.

3. Количество восстановленных ионов  $Pt^{4+}$  зависит, наряду с другими причинами, от концентрации раствора  $H_2PtCl_6$  и продолжительности озвучения.

4. Озвученные растворы  $H_2PtCl_6$  без применения водорода дают светлокоричневый осадок, очень слабо разлагающий перекись водорода.

5. Предполагается, что механизм восстановления  $H_2PtCl_6$  в ультразвуковом поле в присутствии водорода происходит согласно схеме, выражаемой уравнениями (1) — (3).

Сельскохозяйственный институт,  
Ольштын, Польша

Поступила  
26.VI.1959

## ЛИТЕРАТУРА

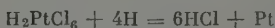
1. A. Henglein, H. Mohrhauer, Z. phys. Chem., 18, 43, 1958.
2. R. O. Prudhomme, P. Grabar, J. chim. phys., 46, 323, 1949.
3. H. Rust, Angew. Chemie, 64, 162, 1952; 65, 249, 1953.
4. A. O. Allen, Discus. Faraday Soc., 12, 79, 1952.
5. J. Weiss, Ann. Rev. Phys. Chem., 4, 143, 1953.
6. S. N. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys., 21, 1608, 1953; 25, 602, 1956.
7. H. Beuthe, Z. phys. Chem. Abt. A., 163, 161, 1933.
8. O. Nomoto, S. Okui, J. phys. Soc. Japan, 3, 47, 1948.
9. P. Grabar, R. O. Prudhomme, Die mechanischen und chemischen Wirkungen der Ultraschallwellen. Der Ultraschall in der Medizin (Kongressbericht der Erlangen Ultraschalltagung 1949), S. 114.
10. W. Wawrzyczek, N. Bardzicki, E. Bożek, Kinetyka reakcji chemicznych w polu ultradźwiękowym. Prace II Seminarium Otwartego z Akustyki, str. 65. Olsztyn 1956.
11. I. Virtanen, N. Ellfolk, Acta chem. scand., 4, 93, 1950; J. Amer. Chem. Soc., 72, 1046, 1950.
12. W. Wawrzyczek, Redukcja kwasu chlorozłotowego w polu ultradźwiękowym (praca w druku).
13. P. Möckel, Chem. Technik, 8, 81, 1956.
14. J. Šimaljak, Pharmazie, 1, 1, 1955.

## FORMATION OF PLATINUM BLACK IN AN ULTRASONIC FIELD

W. Wawrzyczek (Poland)

## Summary

The reduction of aqueous chloroplatinic acid solutions by ultrasonic waves of 21 kHz frequency and energy ca. 4.5 w/ml has been investigated. It was found that: 1) in the presence of hydrogen the solutions are reduced to platinum black that vigorously decomposes hydrogen peroxide; 2) the amount of  $Pt^{4+}$  ions reduced depends, among other factors, upon the  $H_2PtCl_6$  concentration of the solution and upon the duration of the ultrasonic irradiation; 3) in the absence of hydrogen the  $H_2PtCl_6$  solutions form light brown deposits that only slightly decompose hydrogen peroxide. The reduction mechanism of  $H_2PtCl_6$  in an ultrasonic field in the presence of hydrogen has been assumed to be as follows:



РАЗЛОЖЕНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ

М. Т. Дмитриев и Л. В. Сараджев

Исследование процессов разложения окислов азота под действием ионизирующих излучений представляет существенный интерес для выяснения закономерностей реакции радиационного окисления азота [1]. Кроме того, исследование разложения окислов азота и, в частности, определение величин энергетических выходов в зависимости от условий облучения необходимо при использовании окислов азота в качестве газовых дозиметров ионизирующих излучений.

Разложение  $N_2O$  исследовалось под действием  $\alpha$ -частиц [2—4], быстрых электронов — [5] и осколков деления [6].

Разложение  $NO$  под действием быстрых электронов исследовалось в [7] и под действием осколков деления в работе [8]. Разложение  $NO_2$  исследовалось в ядерном реакторе [8, 9]. Исследования по разложению окислов азота под действием  $\gamma$ -излучения отсутствуют.

Результаты работ [2—7, 9] подробно рассмотрены в статье [10], где был сделан вывод, что основным первичным процессом при разложении окислов азота является, по-видимому, возбуждение молекул. Однако кинетика процесса не была исследована. Нет также уверенности в том, что при разложении окислов азота под действием тяжелых осколков деления и лучистой энергии  $\gamma$ -излучения процессы разложения будут протекать совершенно одинаково, поскольку возможны дополнительные эффекты, связанные со вторичными реакциями в треках тяжелых частиц. Поэтому вопрос о точных энергетических выходах в зависимости от условий облучения, вида ионизирующей радиации и плотности ионизации оставался неясным.

В настоящей работе исследовались процессы разложения окислов азота при действии  $\gamma$ -излучения.

## Экспериментальная часть

**Методика.** Облучение производилось радиоактивным кобальтом активностью около  $2 \cdot 10^4$  *кюри*. Экспозиции равнялись 95—110 час., температура опытов 15—30°, интенсивность облучения составляла  $5 \cdot 10^{13} \div 5 \cdot 10^{14}$   $eV/cm^2сек$  в различных сериях. Окислы азота облучались в кварцевых ампулах.

После облучения производился анализ на окислы азота и продукты их разложения.  $N_2O$ ,  $NO$  и  $NO_2$  определялись при разгонке сконденсированных окислов азота под вакуумом по зависимостям общего давления от температуры. Давление измерялось специальным конвекционным манометром [11, 12], температура — термомпарой.

Количество кислорода в азоте (или азота в кислороде) определялось по падению давления, происходящему после окончания реакции окисления азота в ионизационном манометре, погруженном в жидкий азот [13]. Двоукись азота  $NO_2$ , кроме того, определялась колориметрически.

Дозиметрические измерения и колориметрический анализ были такими же, как и в работе [14].

**Экспериментальные данные.** Были измерены энергетические выходы разложения окислов азота, выходы каждого из продуктов реакции и зависимости скорости реакции от интенсивности облучения и давления в интервале 7—1200 *мм рт. ст.*

На рис. 1 приведены зависимости скорости разложения окислов азота от интенсивности облучения до  $5 \cdot 10^{14}$   $eV/cm^2сек$ . Как видно из рисунка, в изученном интервале до интенсивности  $3,5 \cdot 10^{14}$   $eV/cm^2сек$  скорости разложения всех окислов азота прямо пропорциональны интенсивности облучения. Наибольшие отклонения от прямой пропорциональности соответствуют двоукиси азота.



На рис. 2 приведены зависимости скорости разложения закиси азота и образования азота, двуокиси азота и кислорода от начального давления  $N_2O$ . Как видно из рисунка, скорости разложения и образования продуктов реакции симбатны друг к другу. Больше всего образуется молекулярного азота, меньше всего — кислорода.

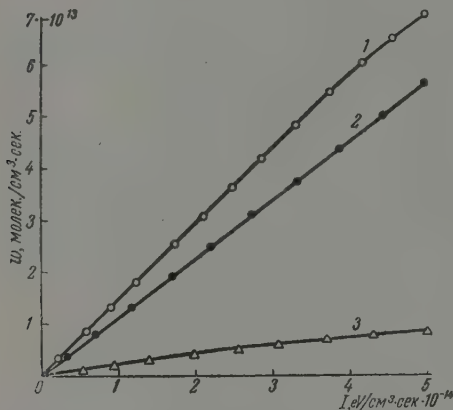


Рис. 1. Зависимость скорости реакций разложения  $w$  окислов азота от интенсивности облучения  $I$  при 1 атм и  $20^\circ$ : 1 — скорость разложения  $NO$ ; 2 —  $N_2O$  и 3 —  $NO_2$

числового выхода не зависит от вида излучения и, следовательно, плотности ионизации, а близка к  $11 \div 12$  молекулам на 100 еВ. Слишком низкое значение 5,5 молекулы на 100 еВ можно не принимать во внимание, так как в работе [2] не была учтена энергия  $\alpha$ -частиц, поглощенная стенками реакционного сосуда.

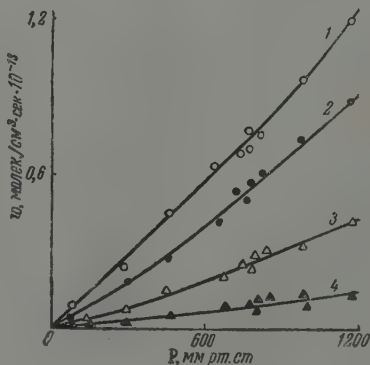


Рис. 2. Зависимости скорости разложения закиси азота и скорости образования продуктов реакции  $w$  от давления  $p$  газообразной  $N_2O$ . Экспозиция 100 час., максимальная интенсивность облучения  $1,02 \cdot 10^{14}$  еВ/см<sup>2</sup> сек: 1 — скорость разложения  $N_2O$ ; 2 — скорость образования  $N_2$ ; 3 —  $NO_2$ ; 4 —  $O_2$

Значение 12,7 молекулы на 100 еВ соответствует температуре  $600^\circ \text{K}$  и поэтому может быть завышено в результате протекания термической реакции. Величина выхода разложения 10,6 молекулы на 100 еВ вычислена из приведенной в работе [4] величины общего выхода образующихся продуктов, равного 13,9 молекулы на 100 еВ с использованием полученных нами данных по относительным выходам каждого из продуктов. Значение

Соотношение количеств продуктов при давлении 1 атм следующее:  $[N_2] : [NO_2] : [O_2] = 1 : 0,48 : 0,14$ . Энергетический выход при давлении 1 атм составляет 11,4 молекулы  $N_2O$ , распадающихся на 100 еВ. Выход образовавшегося азота — 9,2 молекулы, двуокиси азота — 4,4 молекулы на 100 еВ. Выход кислорода —  $1,28 \div 1,32$  молекулы на 100 еВ. Энергетические выходы при разложении  $N_2O$  несколько увеличиваются с давлением.

Величины энергетических выходов разложения  $N_2O$  в зависимости от вида ионизирующей радиации сопоставлены в табл. 1. Как видно из таблицы, величина энергетического

10,6 молекулы на 100 еВ вследствие примененных в работе [4] электрических полей также может быть не очень точным, поскольку  $N_2O$  распадается в электрических разрядах [15]. Величина для быстрых электронов (12,4 молекулы на 100 еВ) относится к давлению  $10^{-3}$  мм рт. ст., где возможны большие ошибки.

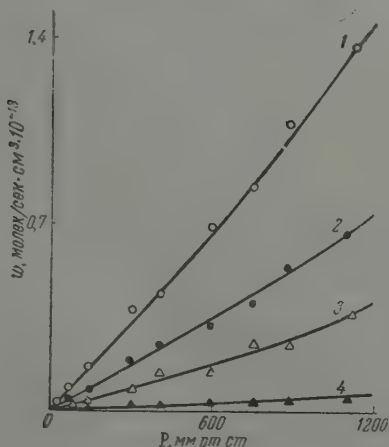
Среднее значение для различных излучений, исключая данные [2—3], составляет 11,6 молекулы  $N_2O$ , распадающихся на 100 еВ. Эта величина близка к среднему значению для данных по  $\gamma$ -излучению.

Величина энергетического выхода порядка 11—12 молекул на 100 еВ указывает на то, что основную роль в этой реакции играют процессы возбуждения. На это также указывает то обстоятельство, что рекомбинация ионов при увеличении давления от 0 до 1,5 атм не уменьшает скорости разложения  $N_2O$ , отнесенной к единице поглощенной энергии, т. е. реакции ионов здесь заметно не проявляются.

На рис. 3 приведены зависимости скорости разложения окиси азота и скорости образования двуокиси азота, молекулярного азота и закиси азота от начального давления  $NO$ . Скорости реакции примерно линейно возрастают с давлением. Больше всего образуется двуокиси азота, меньше всего — закиси азота.

Соотношение продуктов реакции при давлении 1 атм следующее:  $[NO_2] : [N_2] : [N_2O] = 1 : 0,53 : 0,06$ . Энергетический выход разложения при атмосферном давлении составляет 14,8 молекулы  $NO$ , распадающихся на 100 еВ. Выход образовавшегося азота составляет 3,8 молекулы,  $NO_2$  — 7,2 молекулы,  $N_2O$  — 0,4 молекулы на 100 еВ. С изменением давления энергетические выходы разложения  $NO$  слабо увеличиваются.

В табл. 2 сопоставлены энергетические выходы разложения окиси азота для различных излучений. Из приведенных данных следует, что при действии



В табл. 2 сопоставлены энергетические выходы разложения окиси азота для различных излучений. Из приведенных данных следует, что при действии

Рис. 3. Зависимости скорости разложения  $w$  окиси азота и образования продуктов реакции от давления  $NO$ . Экспозиция 101,2 часа, максимальная интенсивность облучения  $0,98 \cdot 10^{14}$  еВ/см²·сек: 1 — скорость разложения  $NO$ ; 2 — скорость образования  $NO_2$ ; 3 —  $N_2$ ; 4 —  $N_2O$

тяжелых частиц (осколков деления в ядерном реакторе) выход разложения несколько меньше. Для быстрых электронов и  $\gamma$ -излучения, соответствующих примерно одинаковой плотности ионизации, энергетический выход примерно одинаков. Таким образом, выход разложения  $NO$

несколько зависит от плотности ионизации. В качестве наиболее вероятной величины для легкого излучения можно принять 14,8 молекулы  $\text{NO}$ , распадающихся на 100 eV.

Таблица 2

Энергетический выход разложения окиси азота для различных излучений

Излучение	Энергетический выход: молекулы $\text{NO}$ , распадающиеся на 100 eV	По данным
Быстрые электроны	15	[7]
Ядерный реактор	9,5÷13,8	[8]
$\gamma$ -излучение	14,5÷15,1	Авторов

Значительный энергетический выход этой реакции указывает на то, что процессы возбуждения играют в ней более значительную роль, чем процессы ионизации. Из характера зависимостей скорости реакции от давления и некоторого увеличения энергетического выхода разложения  $\text{NO}$  с давлением следует, что рекомбинация ионов не уменьшает эффективности процесса разложения. По-видимому, химические реакции ионов здесь также маловероятны.

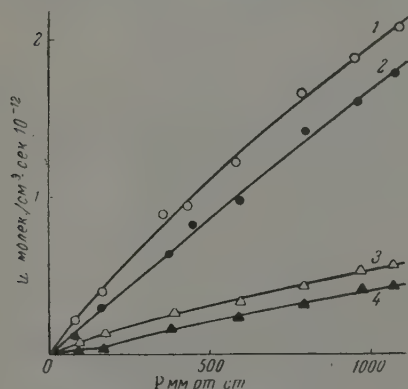


Рис. 4. Зависимости скорости разложения  $\text{NO}_2$  и образования продуктов реакции от давления. Экспозиция 98 час., максимальная интенсивность облучения  $0,99 \cdot 10^{14}$  eV/cm²·сек: 1 — скорость разложения  $\text{NO}_2$ ; 2 — скорость образования  $\text{O}_2$ ; 3 —  $\text{N}_2\text{O}$ ; 4 —  $\text{N}_2$ .

На рис. 4 приведены зависимости скорости разложения двуокиси азота и скорости образования кислорода, закиси азота и азота от начального давления  $\text{NO}_2$ . В отличие от разложения закиси и окиси азота при облучении в наибольшем количестве образуется кислород, в наименьшем — азот. Скорости реакций приблизительно пропорциональны общему давлению. Соотношение продуктов при давлении 1 атм примерно таково:  $[\text{O}_2] : [\text{N}_2\text{O}] : [\text{N}_2] = 1 : 0,33 : 0,25$ .

Энергетический выход разложения  $\text{NO}_2$  значительно меньше, чем при разложении других окислов азота. При атмосферном давлении выход составляет 2,1 молекулы  $\text{NO}_2$ , распадающихся на 100 eV. Выход образовавшегося кислорода составляет 1,8 молекулы, азота — 0,45 молекулы и закиси азота — 0,6 молекулы на 100 eV.

Некоторые величины энергетических выходов в зависимости от давления приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, энергетические выходы при разложении  $\text{NO}_2$  существенно зависят от давления, причем в от-

личие от  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$  значительно уменьшаются с давлением. Такое сильное уменьшение энергетического выхода радиационной реакции может быть объяснено двумя причинами: а) рекомбинацией ионов и как следствие рекомбинации уменьшением роли ионных реакций; б) зависимостью энергетического выхода от плотности ионизации, которая увеличивается с повышением давления.

Уменьшение энергетического выхода за счет рекомбинации ионов с повышением давления в интервале  $\Phi = 1 \text{ атм}$  было нами отмечено для реакции радиационного окисления азота [1]. Однако при этом не было обнаружено никакой зависимости энергетического выхода реакции от плотности ионизации. Для  $\gamma$ -излучения, быстрых и медленных электронов и ядерного реактора выход реакции окисления азота был примерно одним и тем же [1].

При облучении  $\text{NO}_2$  энергетический выход разложения, по-видимому, зависит от плотности ионизации. Так, по данным [8] энергетический выход разложения  $\text{NO}_2$  под действием осколков деления урана составляет от 0,5 (при малых количествах поглощенной энергии, что ближе к условиям наших опытов) до 1,2 молекулы  $\text{NO}_2$  на 100 eV (при большой дозе). Таким образом, выход разложения  $\text{NO}_2$  под действием осколков в два-три раза меньше полученной нами величины выхода реакции под действием  $\gamma$ -излучения.

Следовательно, сильное уменьшение энергетического выхода разложения  $\text{NO}_2$  с давлением обусловлено увеличением плотности ионизации. Что касается роли ионов, то по аналогии с другими окислами азота, а также с окислами углерода (см. ниже) рекомбинация ионов должна приводить лишь к распаду молекулы  $\text{NO}_2$ , обладающей сравнительно непрочными химическими связями. Кроме того, химические реакции ионов при разложении  $\text{NO}_2$  на азот и кислород не могут быть эффективны и по общим соображениям [10], в частности, из-за отрицательной теплоты перезарядки в результате реакций разложения, поскольку потенциалы ионизации образующихся молекул азота и кислорода больше, чем у молекулы двуокиси азота.

На рис. 5 сопоставлены при одинаковых условиях скорости всех реакций в зависимости от давления, имеющих место при радиационном окислении азота: образование  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  в воздухе и прямое разложение  $\text{NO}_2$ .  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$ .

Из приведенных данных следует, что разложение чистых окислов азота при той же интенсивности облучения происходит значительно быстрее, чем их образование в азото-кислородной смеси. Наиболее эффективно происходит разложение окиси азота, затем закиси и двуокиси. Общие энергетические выходы и выходы каждого из продуктов для всех реакций при давлении 1 атм сопоставлены в табл. 4.

Как было установлено ранее [16], стационарная концентрация  $\text{NO}_2$  при облучении воздуха быстрыми электронами составляет 6%. Из равенства прямой и обратной реакций в стационарном состоянии следует, что эффективный выход разложения окислов азота в газовой смеси, соответствующей стационарному состоянию, должен быть около 20 молекул на 100 eV, что значительно выше величин для чистых окислов азота, приведенных в таблице. Это может быть объяснено тем обстоятельством, что

Таблица 3

Энергетический выход разложения  $\text{NO}_2$  в зависимости от давления, молекулы на 100 eV, температура  $19^\circ$

Давление, мм рт. ст.	Распад $\text{NO}_2$	Образование		
		$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2\text{O}$
10	2,85	0,60	2,44	0,82
100	2,64	0,55	2,31	0,74
300	2,42	0,51	2,55	0,68
500	2,26	0,47	2,03	0,64
730	2,10	0,45	1,80	0,60
900	1,95	0,43	1,72	0,57
1000	1,84	0,41	1,65	0,55
1100	1,77	0,38	1,52	0,50



в присутствии продуктов разложения (в первую очередь азота и кислорода) энергетический выход разложения окислов азота резко увеличивается. На это указывают также данные работы [8].

Некоторые дополнительные данные по зависимости энергетического выхода реакций разложения окислов азота под действием электронного удара от температуры и интенсивности облучения приводятся в статье [7]

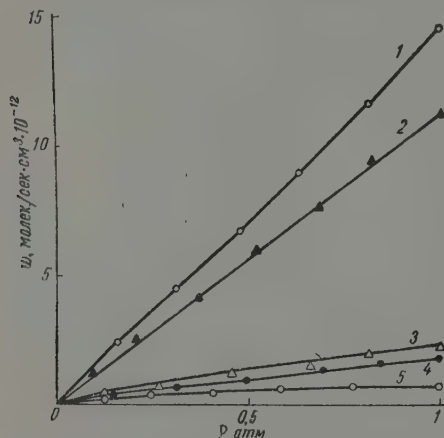


Рис. 5. Зависимости скорости реакций  $w$  образования и разложения окислов азота от давления  $P$ . Экспозиция  $\sim 100$  час. максимальная интенсивность облучения  $10^{14}$   $\text{eV}/\text{см}^2\text{сек}$ : 1 — разложение NO; 2 — разложение  $\text{N}_2\text{O}$ ; 3 — разложение  $\text{NO}_2$ ; 4 — образование  $\text{NO}_2$  в воздухе; 5 — образование  $\text{N}_2\text{O}$  в воздухе

Вероятный механизм реакций. Из полученных нами, а также из имеющихся в литературе данных имеется возможность сделать лишь ориентировочные заключения о механизме радиационного разложения окислов азота. Из приведенных выше величин энергетических выходов разложения и зависимостей скорости реакций и выходов от давления следует, что процессы ионизации в этих реакциях заметно не проявляются. В работе [18] нами было установлено, что изменение параметров электрического поля (его частоты) не влияет существенно на выход разложения окислов азота, т. е. химические реакции ионов здесь не эффективны. Следовательно, основными первичными процессами, приводящими к разложению окислов азота, являются процессы возбуждения.

Основным продуктом при разложении  $\text{N}_2\text{O}$  являются молекулярный азот и двуокись азота, что может быть объяснено распадом возбужденных

Таблица 4

Энергетический выход реакций, происходящих при радиационном окислении азота. Давление 1 атм, температура 15–20°

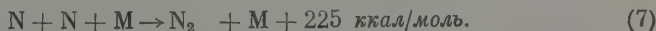
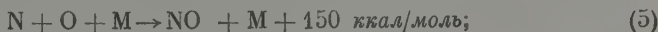
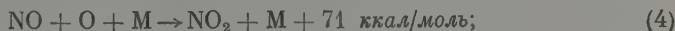
Реакция	Выход разложения, молекулы на $100\text{eV}$	Энергетический выход образования продуктов, молекулы на 100 $\text{eV}$				
		$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}_2$	общий
Окисление азота в смеси $\text{N}_2 + \text{O}_2$	—	—	—	0,62	1,41 *	2,03
Разложение $\text{N}_2\text{O}$	11,4	9,2	1,3	—	4,4	14,9
Разложение NO	14,8	3,8	—	0,4	7,2	11,4
Разложение $\text{NO}_2$	2,1	0,45	1,8	0,6	—	2,9

\* Образующаяся при облучении воздуха окись азота реагирует с кислородом, поэтому в выход  $\text{NO}_2$  включен также и выход первоначальной образующейся NO.

молекул или их реакциями по следующим направлениям:



и вторичными реакциями:



Из приведенных выше данных по составам продуктов реакции следует, что вероятность процесса (1) примерно в два раза больше вероятности процесса (2). Вторичные реакции могут быть значительно облегчены, если атомы, образующиеся в процессах (1), (2), находятся в возбужденном состоянии (например,  $^1\text{S}_0$  атома кислорода, энергия возбуждения 4,17 eV). Кроме того, возможны следующие вторичные реакции с промежуточными частицами:



Основными продуктами при разложении NO являются двуокись азота и азот, что может быть обусловлено реакциями:



а также процессами (4) — (7). На одну первично возбужденную молекулу может дополнительно разложиться 3—4 молекулы окиси азота.

Как было отмечено выше, эффективность разложения  $\text{N}_2\text{O}$  не зависит от плотности ионизации. Почти не зависит от плотности ионизации и эффективность разложения окиси азота. Это может быть связано с малой вероятностью обратных реакций образования молекул исходных окислов азота.

При сравнении данных по разложению двуокиси азота с другими окислами азота необходимо отметить два обстоятельства:

1. Энергетический выход разложения  $\text{NO}_2$  под действием  $\gamma$ -излучения в 5,5 раза меньше, чем при разложении  $\text{N}_2\text{O}$ , и в 7 раз меньше, чем при разложении NO. В то же время молекула  $\text{NO}_2$  значительно менее устойчива к действию высокой температуры, чем  $\text{N}_2\text{O}$  и NO.

По-видимому, двуокись азота менее устойчива также к действию ионизирующей радиации, чем другие окислы азота. Так, нами при разработке масс-спектрометрического метода анализа на окислы азота было установлено, что при электронном ударе свыше 80% первично ионизированных молекул  $\text{NO}_2$  распадается на атомы сразу же в ионном источнике, в то время как для NO и  $\text{N}_2\text{O}$  эта величина в тех же условиях (30  $\mu$  А, 40 eV,  $10^{-4}$  мм рт. ст.) составляет лишь 10÷15%.

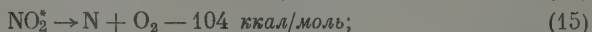
2. Энергетический выход разложения  $\text{NO}_2$  существенно зависит от плотности ионизации. Если при равномерном облучении  $\gamma$ -лучами выход

\* Здесь и ниже теплоты реакций даются без учета электронного возбуждения.

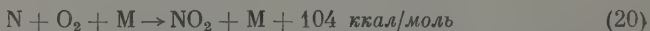
разложения составляет примерно 2,1 молекулы на 100 еВ, то в треках с большой плотностью ионизации выход разложения  $\text{NO}_2$  равен 0,5—1,2 молекулы на 100 еВ [8].

Эти результаты могут быть объяснены эффективной устойчивостью чистой  $\text{NO}_2$  к действию излучения, обусловленной обратными реакциями образующихся промежуточных частиц. Такой же случай мы имеем при разложении двуокиси углерода  $\text{CO}_2$  [10]. Энергетический выход разложения чистой  $\text{CO}_2$  составляет всего лишь  $2 \cdot 10^{-3}$  молекулы на 100 еВ [7]. Однако в присутствии посторонних молекул, связывающих промежуточные частицы, выход разложения  $\text{CO}_2$  увеличивается до 10 молекул на 100 еВ [19].

При разложении  $\text{NO}_2$  вероятны следующие процессы разложения:



Однако, наряду с реакциями (14) — (18), дающими продукты разложения  $\text{NO}_2$ , с большой вероятностью могут происходить также обратные реакции, резко снижающие выход разложения:



и процессы (4), (5), (13).

Уменьшение энергетического выхода разложения  $\text{NO}_2$  с увеличением плотности ионизации может быть объяснено увеличением роли этих обратных реакций.

Наряду с процессами (1) — (20) возможны также различные реакции ионов — в первую очередь диссоциация этих ионов при соударениях с молекулами газа и в процессах ионной рекомбинации, а также в небольшой степени и химические реакции ионов. Однако роль их, вероятно, не велика.

Выражаем благодарность С. Я. Пшежецкому за обсуждение работы Е. И. Золотареву и Е. Б. Нечушкину, принимавшим участие при проведении измерений, и М. А. Миниовичу за интерес к работе и ценные советы,

### Выводы

1. Исследованы процессы радиационного разложения окислов азота под действием  $\gamma$ -излучения при давлениях 7—1200 мм рт. ст. и температуре 15—30°.

2. Энергетический выход разложения  $\text{N}_2\text{O}$  при 1 атм под действием  $\gamma$ -излучения составляет 11,4 молекулы закиси азота на 100 еВ и не зависит от плотности ионизации. Общий выход всех продуктов разложения 14,9 молекулы на 100 еВ. Соотношение продуктов следующее:  $[\text{N}_2] : [\text{NO}_2] : [\text{O}_2] = 1 : 0,48 : 0,14$ . Наиболее вероятная величина энергетического выхода разложения  $\text{N}_2\text{O}$  для различных излучений — 11,6 молекулы  $\text{N}_2\text{O}$  на 100 еВ.

3. Энергетический выход разложения  $\text{NO}$  при 1 атм составляет 14,8 молекулы окиси азота на 100 еВ и слабо зависит от плотности ионизации. Общий выход продуктов разложения 11,4 молекулы на 100 еВ. Соотношение продуктов  $[\text{NO}_2] : [\text{N}_2] : [\text{N}_2\text{O}] = 1 : 0,53 : 0,06$ . Наиболее вероятная величина энергетического выхода распада для легкого излучения 14,8 молекулы  $\text{NO}$ , распадающихся на 100 еВ.

4. Энергетический выход разложения  $\text{NO}_2$  при 1 атм под действием  $\gamma$ -излучения составляет 2,1 молекулы двуокиси азота на 100 еВ. Общий выход продуктов разложения 2,9 молекулы на 100 еВ, соотношение продуктов таково:  $[\text{O}_2] : [\text{N}_2\text{O}] : [\text{N}_2] = 1 : 0,33 : 0,25$ . Энергетический выход разложения  $\text{NO}_2$  существенно зависит от плотности ионизации.

5. Рассмотрен вероятный механизм радиационного разложения окислов азота. Основную роль играют процессы возбуждения и распада возбужденных молекул. Вторичные процессы состоят в основном во взаимодействии атомов азота и кислорода с окислами азота. Эффективная устойчивость чистой двуокиси азота к действию ионизирующих излучений обусловлена обратными реакциями образования  $\text{NO}_2$ , что резко уменьшает энергетический выход ее разложения.

Институт азотной промышленности

Поступила  
8.VII.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Т. Дмитриев, Диссертация, Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова Москва, 1959.
2. E. Wourtzet, *Le Radium*, **11**, 322, 1919.
3. W. Mund, *J. Phys. Chem.*, **30**, 890, 1926.
4. A. D. Kolumban, H. Essex, *J. Chem. Phys.*, **8**, 450, 1940.
5. G. R. Gedye, *J. Chem. Soc.*, 3016, 1931.
6. P. Harteck, S. Dondes, *Nucleonics*, **14**, № 3, 66, 1956.
7. W. F. Busse, F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 3271, 1928.
8. P. Harteck, S. Dondes, *J. Chem. Phys.*, **27**, 547, 1958.
9. P. Harteck, S. Dondes, *J. Chem. Phys.*, **22**, 953, 1954.
10. С. Я. Пшежецкий, М. Т. Дмитриев, *Успехи химии*, **26**, 725, 1957.
11. М. Т. Дмитриев, *Приб. и техн. эксп.*, **3**, 148, 1959.
12. М. Т. Дмитриев, Е. И. Золотарев, *Тр. Гос. ин-та азотн. пром-сти, Госхимиздат*, **12**, 342, 1961.
13. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, *Сб. «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы»*, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 145.
14. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, *Ж. физ. химии*, **34**, 880, 1960.
15. S. S. Joshi, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 227, 1927.
16. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, *Ж. физ. химии*, **33**, 463, 1959.
17. М. Т. Дмитриев, Л. В. Сараджев, М. А. Миниович, *Ж. прикл. химии*, **33**, 808, 1960.
18. М. Т. Дмитриев, *Ж. физ. химии*, **32**, 2418, 1958.
19. P. Harteck, S. Dondes, *J. Chem. Phys.*, **23**, 902, 1955.

#### $\gamma$ -RAY INDUCED DECOMPOSITION OF NITROGEN OXIDES

M. T. Dmitriev and L. V. Saradzhev (Moscow)

#### Summary

The yield with respect to energy in the  $\gamma$ -ray induced decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  at 1 atm. is 11.4 molecules of nitrous oxide per 100 eV and is independent of the ionization density. The product ratios are  $[\text{N}_2] : [\text{NO}_2] : [\text{O}_2] = 1 : 0.48 : 0.14$ . In the case of  $\text{NO}$  at 1 atm. the yield is 14.8 nitric oxide molecules per 100 eV and depends to some extent upon the ionization density. The product ratios are:  $[\text{NO}_2] : [\text{N}_2] : [\text{N}_2\text{O}] = 1 : 0.53 : 0.06$ . In the case of  $\text{NO}_2$  at 1 atm. the yield is 2.1 nitrogen peroxide molecules per 100 eV and the product ratios,  $[\text{O}_2] : [\text{N}_2\text{O}] : [\text{N}_2] = 1 : 0.33 : 0.25$ . The probable mechanism of the radiation induced decomposition of nitrogen oxides has been discussed. The principal part is played by excitation processes and decomposition of the excited molecules. Secondary processes are mainly interaction of excited molecules and nitrogen and oxygen atoms with the nitrogen oxides. The apparent resistance of pure nitrogen peroxide towards irradiation is due to the reverse reactions of  $\text{NO}_2$  formation, considerably lowering the energetic yield of the decomposition.



## МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПОД ИЗОЛЯЦИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ МАКРОКОРРОЗИОННЫХ ПАР, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЧАСТИЧНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА ТОНКИМИ ЗАЩИТНЫМИ ПЛЕНКАМИ

*Н. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский и В. В. Леонов*

В предыдущих статьях авторов [1, 2] указывалось, что наличие очень тонких сплошных или более толстых, но пористых изоляционных пленок на металлах не исключает принципиальной возможности развития коррозионного процесса на металле. Однако механизм коррозионного процесса при этом может существенно изменяться. Возникновение проводимости на тонких участках изоляционной пленки при определенных значениях потенциала и возможность протекания катодного процесса на ней приводят к тому, что в электролите при известных условиях изолированный пленкой металл в паре с соответствующим неизолированным металлом может являться катодом.

Исследование работы коррозионных пар, включающих электрод из изолированного металла, проводилось и ранее [3] с целью выяснения механизма коррозионного процесса под лако-красочными пленками. Были рассмотрены основные факторы, определяющие скорость коррозии металла, защищенного лако-красочным покрытием, и установлена зависимость плотности тока пары от толщины покрытия.

В настоящей статье приведено систематическое исследование работы макрокоррозионных пар, образованных из изолированного и соответствующего неизолированного металла, в электролите.

### Экспериментальная часть

Исследуемые электроды в виде проволочных образцов диаметром 1 мм и длиной 50 мм готовились из меди, железа, алюминия и цинка. В качестве изоляционных материалов применялись битум, парафин, бакелитовый лак, нитроцеллюлоза, олифа, белила на олифе и сурик на олифе.

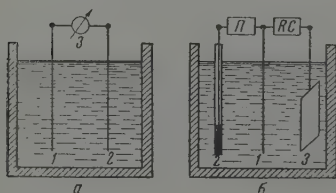


Рис. 1 Схемы ячеек для исследования работы макрокоррозионных пар и измерения емкости и сопротивления изолированных электродов; а: 1—2 — изолированный и неизолированный электроды, 3 — микроамперметр; б: 1 — изолированный электрод; 2 — медносульфатный полуэлемент; 3 — вспомогательный электрод для измерения емкости и сопротивления; П — потенциометр; RC — мост для измерения емкости и сопротивления

Толщина изоляционных пленок на металлах лежала в интервале 1,0—6,0 м. Метод нанесения покрытий описан в предыдущих статьях [1, 2]. Исследование проводилось в растворе  $0,5\text{ N NaCl} + 0,016\text{ N H}_2\text{O}_2 + 0,01\text{ N HCl}$  при комнатной температуре. Длительность опытов не превышала 48 час.

Достаточно высокая концентрация хлор-ионов и окислителя в указанном растворе способствует развитию интенсивного коррозионного процесса на исследуемых металлах. В этих условиях наиболее четко могут быть определены защитные свойства изоляционных пленок и влияние природы изолирующего материала на коррозионный ток пары.

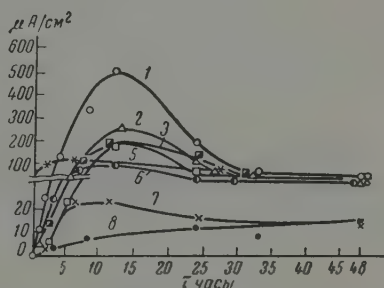
Одновременно ставились два варианта образцов. В первом варианте (рис. 1, а) изолированный и неизолированный электроды одного и того же металла замыкались на микроамперметр и в процессе опыта периодически измерялся коррозионный ток пар. Во втором варианте (рис. 1, б) исследовался только один изолированный электрод этого же металла в разомкнутом состоянии. В процессе опыта измерялось изменение потенциала емкости и переходного сопротивления изолированного электрода. По каждому виду изоляционного покрытия ставилось не менее трех параллельных образцов.

### Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены результаты исследования работы макропар, образованных из изолированных и неизолированных железных электродов.

В табл. 1 указаны средние толщины пленок применяемых изоляционных материалов на железе.

Рис. 2. Изменение макрокоррозионного тока во времени в парах, составленных из неизолированных и изолированных железных электродов в растворе 0,5 N NaCl + 0,016 N H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,01 NH<sub>4</sub>Cl. Изолированный электрод покрыт: 1 — битумом; 2 — нитроцеллюлозой с Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 — бакелитовым лаком; 4 — суриком на олифе; 5 — парафином; 6 — олифой; 7 — белилами на олифе; 8 — нитроцеллюлозой



Обращает на себя внимание тот факт, что независимо от природы изоляционного материала железный электрод, покрытый защитной пленкой, во всех случаях является катодом по отношению к неизолированному электроду. Максимальная плотность макрокоррозионного тока на железе наблюдается в большинстве случаев через 12—15 час. после погружения электродов в электролит.

Поскольку толщины изоляционных пленок на железе из примененных изоляционных материалов значительно различаются, трудно сделать однозначные выводы о влиянии природы изоляционного материала на величину максимального макрокоррозионного тока. Тем не менее, можно отме-

Таблица 1

Средние толщины пленок изоляционных материалов на железе

Материалы покрытия	Толщина пленки, м	Материалы покрытия	Толщина пленки, м
Битум	2,2	Олифа с белилами (ZnO)	5,1
Парафин	1,4	Олифа с суриком (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2,7
Олифа	2,0	Бакелитовый лак (полимеризовался при 40°)	3,0
Нитроцеллюлоза	5,0		
Нитроцеллюлоза с наполнителем (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,0		

тять, что при равных толщинах пленок из битума и олифы макрокоррозионный ток на электроде с битумной пленкой в пять раз больше, чем на электроде с пленкой из олифы. С другой стороны, введение пигментирующих добавок в нитроцеллюлозу и олифу (за исключением белил) увеличивает плотность максимального макрокоррозионного тока. Аналогичные явления наблюдаются на изолированных цинковых и алюминиевых электродах.

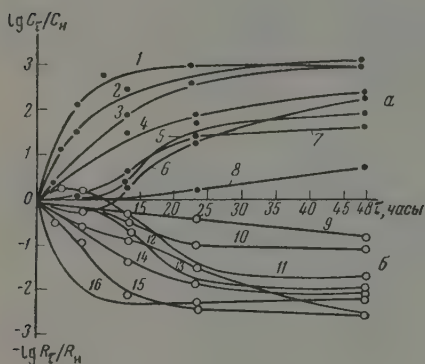
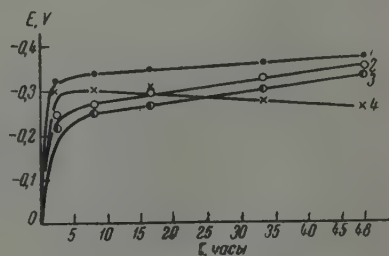


Рис. 3. Изменение относительной емкости  $C_\tau/C_n$  и сопротивления  $R_\tau/R_n$  во времени на изолированных железных электродах в растворе  $0,5N \text{ NaCl} + 0,016N \text{ H}_2\text{O}_2 + 0,01N \text{ HCl}$ : а — изменение емкости на электродах, изолированных: 1 — битумом; 2 — бакелитовым лаком; 3 — олифой; 4 — белилами; 5 — суриком; 6 — нитроцеллюлозой с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 7 — нитроцеллюлозой; 8 — парафином; 9 — изменение сопротивления на электродах, изолированных: 9 — парафином; 10 — нитроцеллюлозой; 11 — суриком; 12 — нитроцеллюлозой с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 13 — белилами; 14 — бакелитовым лаком; 15 — битумом; 16 — олифой;  $C_n$  и  $R_n$  — емкость и сопротивление после погружения электрода в электролит,  $C_\tau$  и  $R_\tau$  — то же через время  $\tau$  после начала опыта

Изменения, происходящие на поверхности изолированных железных электродов вследствие развития коррозионных процессов, наглядно иллюстрируются кривыми изменения емкости, сопротивления и потенциала во времени (рис. 3, 4).

Рис. 4. Изменение потенциала изолированных железных электродов во времени в растворе  $0,5N \text{ NaCl} + 0,016N \text{ H}_2\text{O}_2 + 0,01N \text{ HCl}$ : 1 — неизолированный электрод; 2 — изолированный олифой; 3 — нитроцеллюлозой с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 4 — олифой с белилами. Потенциалы электродов, изолированных другими материалами, укладываются между кривыми 2—3



Из рис. 3 видно, что начальная емкость изолированных электродов за 48 час. испытания увеличивается на 2—3 порядка (кривые 1—7), а сопротивление примерно в такой же степени уменьшается (кривые 9—16). Как было установлено в специальном опыте, каких-либо изменений этих величин во времени на неизолированных электродах не наблюдалось.

Потенциал изолированных железных электродов (рис. 4, кривые 2—4), как правило, всегда более положительный по сравнению с неизолированным электродом. Во времени разность потенциалов между изолированными и неизолированными электродами на большинстве металлов постепенно уменьшается. Таким образом, в первый период опыта, несмотря на значительную разность потенциалов, в силу высокого внутреннего сопротивления пары макрокоррозионный ток невелик. По мере уменьшения со-

противления изоляционного слоя ток пары увеличивается, достигает максимума и вновь уменьшается, но уже в связи с уменьшением разности потенциалов между электродами пары. Почти для всех исследованных металлов коррозионный ток стабилизируется через 20—25 час. после начала опыта и в дальнейшем остается примерно постоянным. Таким образом, появление тока в паре изолированный — неизолированный металл связано прежде всего с тем, что изолированный активный металл, как правило, имеет потенциал коррозии более положительный, чем неизолированный.

С точки зрения принципа дифференциальной аэрации, нанесение на поверхность железа инертного диэлектрического покрытия должно сдвинуть потенциал электрода в отрицательную область в силу затрудненного транспорта деполяризатора к катодным участкам. Описанные опыты, однако, показали, что потенциал изолированного активного металла (железо, алюминий, цинк) смещается в положительную сторону, т. е. противоположно тому, что должно следовать из принципа дифференциальной аэрации. Из этого можно заключить, что изменение потенциала покрытого пленкой электрода и установление работы пар металл с пленкой — металл чистый не определяется различием в доступе кислорода.

Величина смещения потенциала при нанесении тонкого защитного покрытия зависит от материала и толщины изоляционного покрытия.

В табл. 2 приведены величины потенциалов железа, изолированного пленкой нитроцеллюлозы различной толщины. Во всех случаях потенциал неизолированного железа более отрицательный, чем потенциал железа под изоляционной пленкой.

Начальный потенциал беспористой пленки ( $\delta > 10 \mu$ ) является более положительным. Можно полагать, что на беспористой изоляционной пленке, имеющей электронную проводимость, устанавливающийся электродный потенциал приближается к окислительно-восстановительному потенциалу данной среды. При появлении сквозных пор (при утоньшении пленки) потенциал изолированного электрода быстро разлагораживается. Однако при дальнейшем уменьшении толщины пленки потенциал электрода вновь облагораживается вследствие облегчения катодного процесса на наиболее тонких участках пленки.

Влияние электрохимической природы металла на величину коррозионного тока приведено на рис. 5. Для одного и того же типа изоляционного покрытия (сурик на олифе) плотность максимального коррозионного тока возрастает в ряду медь — алюминий — железо — цинк, т. е. в ряду повышения коррозионной неустойчивости и разлагораживания стационарных потенциалов в данном коррозионном растворе. Изменение относительной емкости в процессе опыта на этих электродах приведено на рис. 6. Во всех случаях наиболее быстрый рост емкости наблюдается в первые 20 час. опыта. Скорость изменения относительной емкости электродов (за 20 час.) возрастает в ряду медь — алюминий — железо — цинк \*. Это говорит о том, что скорость разрушения изоляционной пленки растет с увеличением отрицательного потенциала металла в данном коррозионном растворе.

\* На изолированном цинковом электроде, ввиду очень быстрого роста емкости при погружении в электролит, начальную величину емкости количественно зафиксировать не удалось.

Таблица 2

Величина стационарного потенциала железа, изолированного пленкой нитроцеллюлозы различной толщины в растворе 0,5N NaCl + 0,016N  $\text{H}_2\text{O}_2$  (через 2 часа после погружения)

Толщина слоя нитроцеллюлозы, $\delta$ , $\mu$	Потенциал $E$ , В
Неизолированное железо	—0,410
0,6	—0,280
2,4	—0,315
6,1	—0,345
$> 10$	+0,440



Из рассмотренного материала видно, что независимо от природы изоляционного покрытия все металлы, имеющие потенциал коррозии, значительно более отрицательный, чем окислительно-восстановительный потенциал данной среды, образуют макрокоррозионные пары, в которых изолированный электрод имеет более положительный потенциал и является катодом. Это явление, как указывалось нами ранее, связано в основном

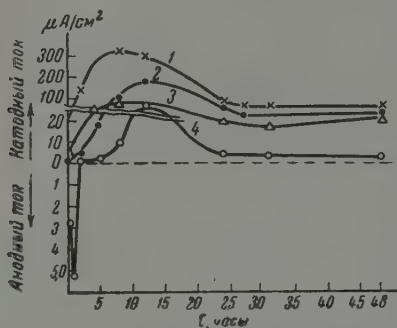


Рис. 5. Изменение макрокоррозионного тока во времени в растворе  $0,5 \text{ N NaCl} + 0,016 \text{ N H}_2\text{O}_2 + 0,01 \text{ N HCl}$  в парах, составленных из неизолированных и изолированных суриком электродов из: 1 — цинка; 2 — железа; 3 — алюминия и 4 — меди

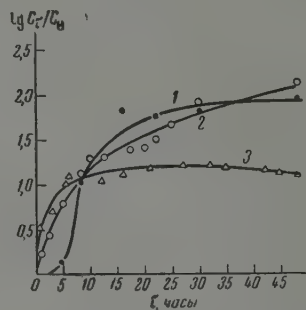


Рис. 6. Изменение относительной емкости  $C_t/C_n$  на: 1 — железе, 2 — алюминии, 3 — меди, изолированных суриком в растворе  $0,5 \text{ N NaCl} + 0,016 \text{ N H}_2\text{O}_2 + 0,01 \text{ N HCl}$

с появлением проводимости на наиболее тонких участках защитной пленки. Возникновение проводимости пленки объясняется наличием разности потенциалов между пленкой и металлом. Эта разность потенциалов тем выше, чем более отрицателен потенциал коррозии металла и чем более положителен окислительно-восстановительный потенциал данной электролитической среды.

В результате этого эффекта на частично изолированной поверхности металла (или при наличии пористой пленки) происходит добавочное возникновение электрохимической гетерогенности поверхности окрашенного металла, следствием которой является дифференциация катодных и анодных участков. Катодные реакции на изолированном электроде могут протекать не только в порах изоляционного покрытия, а в основном на электропроводных участках защитной пленки. Анодное растворение металла происходит преимущественно в сквозных порах и капиллярах защитной пленки. Это приводит к большей локализации коррозии на металле по местам несплошности в изолирующей пленке. Если суммарная площадь катодной фазы на поверхности защитной пленки много больше площади анодной фазы, то в силу значительной плотности анодного тока происходит сильная поляризация металла в порах покрытия, а стационарный потенциал изолированного электрода облагораживается. Следовательно, с уменьшением толщины изоляционной пленки, но с повышением ее сплошности, потенциал электрода будет все больше смещаться в область положительных значений, аналогично тому, как это происходит при возникновении пассивного состояния.

Не исключена возможность, что появление проводимости на тонких участках изоляционной пленки не является единственной причиной локализации коррозии по несплошностям покрытия и облагораживания потенциала изолированного электрода. Можно предполагать, что условия диффузии деполяризатора к поверхности металла через поры и капилляры тонкой защитной пленки существенно отличаются от условий диффузии к неизолированному электроду. Если толщина защитной пленки много

меньше эффективной толщины диффузионного слоя на границе металл — электролит, то плотность предельного диффузионного тока в порах покрытия будет выше, чем на неизолированном электроде. В этом случае изолированный электрод можно рассматривать как дисперсный катод, плотность диффузионного тока на котором определяется не общей площадью катодной фазы, а общей поверхностью электрода [4]. Тогда в силу облегчения катодной реакции плотность коррозионного тока в поре возрастает, а потенциал электрода также облагораживается.

Если толщина изоляционного покрытия больше эффективной толщины диффузионного слоя, то должно наблюдаться явление, обратное вышеописанному. Вследствие увеличения пути диффузии деполяризатора в поре толстого покрытия происходит торможение катодной реакции. Стационарный потенциал изолированного электрода при этом должен разлагораживаться.

Для выяснения условий, когда основными факторами, определяющими величину стационарного потенциала изолированного электрода, являются диффузионные явления, авторами будут в дальнейшем поставлены специальные исследования.

Полученные в работе результаты показывают также, что независимо от природы изоляционного материала скорость разрушения тонких пористых изоляционных пленок в первую очередь определяется электрохимической природой металла и коррозионной среды. Чем более устойчив металл в данном электролите, тем дольше сохраняет изоляционная пленка свои защитные свойства. Этот вывод весьма важен для практического повышения стойкости изоляционных покрытий. Можно обоснованно полагать, что нанесение изоляционного покрытия на металл, поверхность которого предварительно запассивирована, например путем анодирования или фосфатирования, будет увеличивать срок действия защитного покрытия в несколько раз.

Авторы приносят благодарность Н. И. Журавлевой за большую помощь, оказанную при экспериментальном выполнении и оформлении настоящей работы.

### Выводы

1. Исследована работа макропар, образованных из изолированных и неизолированных металлов. Показано, что, независимо от природы материала изоляционной пленки на металле, изолированный электрод в паре с неизолированным электродом всегда является катодом.

2. Исследовано влияние электрохимической природы металлов на величину коррозионного тока пары изолированный — неизолированный металл. Показано, что коррозионный ток пары возрастает в ряду медь — алюминий — железо — цинк.

3. Рассмотрен механизм коррозии металлов под изоляционными пленками и показано, что наличие на поверхности металла несплошной изолирующей пленки приводит к облагораживанию стационарного потенциала электрода и сильной локализации коррозии в порах и дефектах защитной пленки. Стойкость изоляционных покрытий, помимо свойств самого материала пленки, зависит также и от величины потенциала коррозии металла в данной электролитической среде.

Академия наук СССР  
Институт физической химии

Поступила  
13.VII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский, В. В. Леонов, Ж. физ. химии, 3, 400, 1960.
2. Н. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский, В. В. Леонов, Ж. физ. химии, 35, 367, 1961.

3. Н. Д. Томашов, В. С. Киселев, и М. М. Гольдберг, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 2, 153, 1949.
  4. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, М., 1947.
- 

## MECHANISM OF THE ELECTROCHEMICAL CORROSION OF IRON UNDER INSULATION COATINGS.

### III. INVESTIGATION OF THE WORK OF MACROCORROSION COUPLES FORMED ON PARTIAL INSULATION OF THE METAL SURFACE WITH PROTECTIVE FILMS

*N. D. Tomashov, Yu. N. Mikhailovsky and V. V. Leonov (Moscow)*

#### Summary

The work of a couple formed on contact of a clean-surface metal with that covered by thin insulating films has been investigated. Independent of the material of the insulating layer, coated electrodes of iron, aluminum, copper and zinc in couple with the corresponding uncovered electrodes are always cathodic. It has been shown that in general the presence of a discontinuous insulating film on the surface of a metal leads to ennobling of the stationary electrode potential and to considerable localization of the corrosion process in the pores and defects of the film.

---

## ОБ ИЗМЕНЕНИИ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ KJ—RbJ ПРИ 25°

*Л. Л. Макаров и Д. Ю. Ступин*

В настоящей работе с целью определения изменения изобарного потенциала при сокристаллизации KJ с RbJ изучены изотермы растворимости системы KJ — RbJ — H<sub>2</sub>O и упругости пара воды над насыщенными тройными растворами при 25°C.

Ранее [1] нами было показано, что коэффициенты активности KJ и RbJ в концентрированных водных растворах их смеси могут быть вычислены из упрощенного соотношения Маккея — Перринга:

$$\gamma_i = \frac{M_i \Gamma_i}{m}, \quad (1)$$

где  $\gamma_i$  — среднеионный коэффициент активности  $i$ -го компонента в тройном растворе,  $m = m_{KJ} + m_{RbJ}$ ,  $M_i$  и  $\Gamma_i$  — соответственно, моляльность и коэффициент активности того же компонента в водном растворе. Все величины относятся к растворам, находящимся в изопиестическом равновесии.

Переход от коэффициентов  $\gamma$  к коэффициентам активности компонентов в твердом растворе легко осуществляется при помощи соотношения:

$$a_i^{(T)} = x_i^{(T)} f_i^{(T)} = \frac{a_i^{(ж)}}{a_i^{(ж_0)}},$$

где  $x_i$  — молярная доля;  $f_i$  — рациональный коэффициент активности ( $f_i \rightarrow 1$  при  $x_i \rightarrow 1$ );  $a_i^{(ж)}$  и  $a_i^{(ж_0)}$  — активность  $i$ -го компонента соответственно в тройном насыщенном растворе, находящемся в равновесии с твердым раствором состава  $x_i^{(T)}$  и в насыщенном растворе его чистой соли, т и ж — индексы фаз.

С другой стороны, коэффициенты активности могут быть определены по методу, предложенному А. В. Сторонкиным и М. М. Шульцем, известному в литературе как «метод третьего компонента» [2, 3].

### Экспериментальная часть

При исследовании изотермы растворимости был применен метод быстрого снятия пересыщения с последующим интенсивным перемешиванием осадка с раствором в течение 10 час. Определение состава твердой фазы производилось по методу Скрейнемакерса. Анализ смеси солей производился как аргентометрически, так и при помощи радиоактивных изотопов Rb<sup>86</sup> и K<sup>42</sup> [4].

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, прежде всего свидетельствуют о том, что KJ и RbJ при 25° образуют непрерывный ряд твердых растворов. Этого можно было ожидать, исходя из аналогии, существующей между данной и ранее исследованными системами KCl — RbCl [4, 5] и KBr — RbBr [6, 7].

Давление пара воды над насыщенными растворами определялось изо-



Таблица 1

Система KJ — RbJ — H<sub>2</sub>O при 25°

Состав раствора, моли/1000 г H <sub>2</sub> O		Состав твердой фазы (т) $x_{KJ}$	Коэффициент кристаллиза- ции* $D_{Rb, KJ}$	Метод анализа
$m_{KJ}$	$m_{RbJ}$			
~10 <sup>-8</sup>	7,630	~10 <sup>-5</sup>	4,425	По K <sup>42</sup>
1,254	6,724	0,031	5,827	Аргентометрически
1,750	6,364	0,072	3,561	»
2,445	5,879	0,103	3,617	»
2,937	5,511	0,133	3,473	»
3,613	5,051	0,184	3,167	»
3,257	5,429	0,192	2,526	»
3,738	4,910	0,267	2,086	»
4,457	4,393	0,273	2,712	»
4,778	4,134	0,293	2,738	По Rb <sup>86</sup>
4,744	4,186	0,300	2,644	По Rb <sup>86</sup>
4,927	4,184	0,304	2,693	Аргентометрически
5,555	3,574	0,387	2,458	По Rb <sup>86</sup>
5,746	3,420	0,422	2,296	Аргентометрически
5,759	3,390	0,450	2,078	По Rb <sup>86</sup>
6,054	3,159	0,525	1,734	По Rb <sup>86</sup>
6,428	2,863	0,526	1,978	Аргентометрически
6,718	2,644	0,583	1,819	»
6,525	2,777	0,604	1,538	По Rb <sup>86</sup>
6,603	2,682	0,617	1,531	То же
6,700	2,576	0,623	1,576	»
7,024	2,293	0,643	1,698	»
7,463	1,931	0,719	1,508	Аргентометрически
7,358	1,954	0,735	1,360	По Rb <sup>86</sup>
7,595	1,708	0,772	1,314	То же
7,872	1,388	0,832	1,149	»
7,979	1,285	0,839	1,195	»
8,408	0,766	0,916	1,006	»
8,898	10 <sup>-6</sup>	1,0	0,940	»

$$*D = \frac{x_{RbJ}^{(т)} m_{KJ}^{(ж)}}{x_{KJ}^{(т)} m_{RbJ}^{(ж)}}$$

Таблица 2

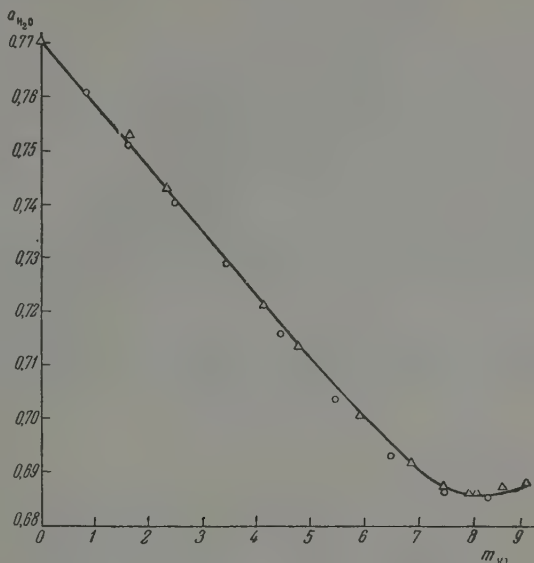
Изопиестические данные для насыщенных водных растворов смеси KJ и RbJ при 25°

$m_{KJ}$	$m_{RbJ}$	Состав стан- дартного раствора $m_{CaCl_2}$	$a_{H_2O}$	$m_{KJ}$	$m_{RbJ}$	Состав стан- дартного раствора $m_{CaCl_2}$	$a_{H_2O}$
8,898	0	3,500	0,6876	5,005	4,010	3,297	0,7125
8,557	0,442	3,503	0,6868	4,782	4,122	3,290	0,7135
7,951	1,267	3,510	0,6860	4,160	4,540	3,228	0,7213
7,427	1,767	3,504	0,6868	2,356	5,828	3,053	0,7431
6,876	2,408	3,471	0,6910	1,734	6,323	2,970	0,7530
5,925	3,251	3,400	0,7000	0	7,630	2,820	0,7708

пиестическим методом с использованием в качестве стандартных растворов CaCl<sub>2</sub>. Изопиестические данные приведены в табл. 2.

На рисунке представлена зависимость активности воды в тройных растворах от моляльной концентрации KJ. Треугольниками обозначены данные прямых изопиестических измерений, кружками — результаты расчетов тех же величин на основании ранее подмеченной [1] ли-

нейной связи между общей моляльностью ( $m_{KJ} + m_{RbJ}$ ) тройного раствора и составом его солевого остатка. Значения  $p_{H_2O}$  получены путем экстраполяции линейной зависимости  $p_{H_2O} = f(m)$  до насыщенного раствора. Обе серии точек практически совпадают.



Изотерма упругости пара воды над растворами, насыщенными относительно смеси KJ и RbJ при 25°

Расчет активностей по методу А. В. Сторонкина и М. М. Шульца на основании приведенных экспериментальных данных может быть осуществлен непосредственно, однако только в интервале  $0 < x_{KJ} < 0,62$  (табл. 3). Применение соотношения (1) возможно для любого состава системы, но требует экстраполяции зависимостей:  $M_{KJ} = f(a_{H_2O})$ ,  $M_{RbJ} = f(a_{H_2O})$ ,  $\Gamma_{KJ} = f(M_{KJ})$  и  $\Gamma_{RbJ} = f(M_{RbJ})$  в область пересыщенных растворов до активности воды, равной активности воды в исследуемом тройном растворе. Как видно из рисунка, эта экстраполяция незначительна для KJ, но весьма велика (от 7,63 до 11 M) для RbJ. Несмотря на это, коэффициенты активностей, вычисленные двумя разными методами, хорошо согласуются между собой (табл. 3).

Изменение изобарного потенциала при образовании твердого раствора вычислено из соотношения:

$$\Delta Z_{p,T} = [RT[x_{KJ} \ln a_{KJ} + x_{RbJ} \ln a_{RbJ}]]. \quad (2)$$

В табл. 4 собраны основные термодинамические характеристики твердых растворов KJ — RbJ при 25°:  $\Delta Z$  определено экспериментально,  $\Delta H$  рассчитано по формуле четвертого приближения теории Васастьерна,  $T\Delta S$  — из сравнения этих величин. Как и в аналогичных системах из хлоридов и бромидов K и Rb, кривая  $\Delta Z$  имеет вид, близкий к симметричному, с экстремальной точкой при  $x_{KJ} \approx 0,45$ .

Интересно отметить, что  $\Delta Z$  для твердых растворов возрастает по линии хлориды — бромиды — йодиды, что указывает на более легкую смещаемость солей в тех случаях, когда общий ион обладает большим радиусом. Значения  $\Delta H$ , наоборот, уменьшаются. Несмотря на то, что

Таблица 3

Коэффициенты активности компонентов в твердых растворах KJ — RbJ при 25°

$\alpha_{KJ}$	$f_{KJ}$ М-П	$f_{KJ}$ Ст-П	$f_{RbJ}$ М-П	$f_{RbJ}$ Ст-П	$\alpha_{KJ}$	$f_{KJ}$ М-П	$f_{KJ}$ Ст-П	$f_{RbJ}$ М-П	$f_{RbJ}$ Ст-П
$\sim 10^{-5}$	1,92	—	1,00	1,00	0,604	1,10	1,08	1,31	1,30
0,031	2,58	2,41	0,98	0,96	0,617	1,10	1,12	1,36	1,28
0,103	1,71	1,62	0,99	0,99	0,623	1,11	1,12	1,29	1,33
0,133	1,65	1,59	0,99	1,00	0,719	1,11	—	1,32	—
0,184	1,54	1,50	1,00	1,01	0,735	1,08	—	1,43	—
0,273	1,42	1,34	1,02	1,04	0,772	1,07	—	1,47	—
0,293	1,47	1,38	1,01	1,03	0,832	1,04	—	1,51	—
0,304	1,45	1,39	1,02	1,03	0,839	1,04	—	1,59	—
0,422	1,33	1,25	1,06	1,08	0,916	1,02	—	2,09	—
0,526	1,24	1,22	1,12	1,10	1,00	1,00	—	1,89	—
0,583	1,18	1,19	1,18	1,14					

Таблица 4

Изменение изобарного потенциала, энтальпии и энтропии при образовании твердых растворов KI — RbJ при 25° в калориях на моль ионных пар

$\alpha_{KJ}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$-\Delta Z$	161	240	290	310	308	292	266	224	151
$\Delta H$	57	99	127	144	151	148	133	106	62
$\Delta S$	218	339	417	454	459	440	399	330	213

расчеты  $\Delta S$ , выполненные в настоящей работе, являются предварительными, можно заключить, что большое возрастание в этом ряду испытывает и энтропия смешения. Если избыточная энтропия ( $\Delta S_{изб} = \Delta S - \Delta S_{ид}$ ) действительно обусловлена существованием в твердых растворах вакансий, как это сейчас допускается многими исследователями, то можно предположить, что смешанные кристаллы KJ — RbJ обладают наибольшей (по ряду: хлориды — бромиды — йодиды) концентрацией вакансий типа дефектов Шоттки. Последнее обстоятельство представляет интерес как с теоретической, так и практической точек зрения, поскольку оно позволяет ожидать, что замена в отдельных случаях чистых солей смешанными кристаллами может привести к усилению некоторых свойств, например таких, как электропроводность, люминесценция, растворимость активизирующих добавок и т. д., причем в случае йодидов такой эффект, видимо, будет самым значительным.

## Выводы

Изучены изотермы растворимости и упругости пара для системы KJ — RbJ — H<sub>2</sub>O при 25°. Двумя независимыми методами определены коэффициенты активности компонентов в твердых растворах и вычислено изменение изобарного потенциала при их образовании из чистых солей.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила  
4.VII.1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Макаров и Д. Ю. Ступин, Ж. физ. химии, 35, 605, 1961.
2. А. В. Сторонкин и М. М. Шульц, Вестн. ЛГУ, № 11, 153, 1954.
3. М. М. Шульц, А. В. Сторонкин и Т. П. Маркова, Ж. физ. химии, 32, 2518, 1958.

4. А. П. Ратнер и Л. Л. Макаров, Ж. физ. химии, **32**, 1809, 1958.
  5. D. Ans u. F. Busch, Z. anorgan u. allgem. Chem. **232**, 5337, 1937.
  6. G. S. Durham, Elizabeth Rock, I. S. Fraun, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 23, 5792, 1953.
  7. Л. Л. Макаров и Г. С. Попов, Докл. АН СССР, **129**, № 4, 854, 1959.
- 

CHANGE OF ISOBARIC POTENTIAL DURING FORMATION OF SOLID  
KJ—RbJ SOLUTIONS AT 25°C.

*K. L. Makarov and D. Yu. Stupin (Leningrad)*

S u m m a r y

The solubility and vapor pressure isotherms of the system KJ — RbJ — H<sub>2</sub>O at 25°C. have been determined. The activity coefficients of the solid solution components have been determined by two independent methods and the change in the isobaric potential on formation of the solutions from the pure salts has been computed.

---



## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ НА КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛИ 1X18N9 В 42%-НОМ РАСТВОРЕ $MgCl_2$

*Н. И. Подобаев, С. А. Балезин и В. В. Романов*

В предыдущей работе [1] впервые была установлена возможность надежной защиты хромоникелевой нержавеющей стали от коррозионного растрескивания в 42 %-ном кипящем ( $153^\circ$ ) растворе  $MgCl_2$  при помощи органического ингибитора ПБ-5.

Настоящее исследование, являясь продолжением этой работы, ставит своей целью изучение влияния некоторых добавок в раствор  $MgCl_2$  на защитное действие ингибитора ПБ-5 при коррозионном растрескивании стали 1X18N9, а также влияние на устойчивость к растрескиванию этой стали в растворе хлористого магния ряда других ингибиторов.

### Экспериментальная часть

Метод проведения эксперимента был таким же, как и в предыдущей работе [1].

Исследуемая сталь имела следующий состав:

Элементы	C	Cr	Ni	Mn	Si	Ti	Mo
Количество, %	0,08	18,44	9,91	1,4	0,56	не обнаружено	

Результаты исследования, приведенные в табл. 1, показывают, что добавка соляной кислоты к раствору хлористого магния увеличивает скорость растрескивания металла, что совпадает с данными других исследователей [2—3]. Одновременно добавка кислоты снижает защитное действие ингибитора ПБ-5: в отсутствие кислоты ингибитор надежно защищает металл при концентрации 0,1 %, а при введении в раствор  $MgCl_2$  0,1 объемн. %  $HCl$  — при концентрации 0,2 %.

Защита стали от растрескивания при наличии кислоты в растворе возможна в сварном и несварном состояниях при исходных напряжениях, превышающих предел текучести ( $\sigma = 30\text{—}40 \text{ кг/мм}^2$ ).

Добавление к раствору хлористого магния с ингибитором ПБ-5 хлорного или хлористого железа (0,3 моль/л) вызывает полную утрату защитных свойств ингибитора. Если соль железа вводить через час после введения в среду ингибитора, то скорости коррозии и коррозионного растрескивания значительно уменьшаются.

При одновременном введении в раствор хлористого магния ингибитора и соли железа вся поверхность металла поражается коррозией; при введении же соли железа спустя час после ингибитора на образцах появляются участки непораженного коррозией металла. Коррозионные трещины на этих участках не возникают.

Введение в раствор  $MgCl_2$  ингибитора ПБ-8 (продукт конденсации моноэтаноламина с уротропином) в концентрациях от 0,1 до 1 % существенно снижает скорость коррозии и коррозионного растрескивания металла. В связи с недостаточной термической стойкостью (при  $153^\circ$  он постепенно разлагается) защитные свойства ингибитора со временем ослабевают.

Таблица 1

Влияние некоторых ингибиторов на коррозионное растрескивание и скорость коррозии стали 1Х18Н9 в 42%-ном кипящем растворе  $MgCl_2$ \*

Добавка к 42%-ному раствору $MgCl_2$	Исходные напряжения, кг/мм <sup>2</sup>	Время экспозиции, час	Время растрескивания, час	Скорость общей коррозии, г/м <sup>2</sup> час	Примечание
Без добавок	30	1,92	1,92	2,00	Поверхность образцов темнеет, много трещин
HCl (0,1%, уд. в. 19)	30	1,60	1,60	3,00	То же. Больше продуктов коррозии
ПБ-5 (0,1%) + HCl (0,1 объемн. %, уд. в. 1,9)	30	55	—	0,02	На одном из пяти образцов микротрещины
ПБ-5 (0,2%) + HCl (0,1 объемн. %, уд. в. 1,19)	30	55	—	0,012	Трещин нет. Поверхность образцов не изменилась
То же	40	71	—	0,01	То же
» »	30	50	—	0,01	» »
$FeCl_3$ (0,03 моль/л)	30	1,5	1,5	13,4	Сварные образцы. Много трещин, края трещин изъедены
$FeCl_2$ (0,3 моль/л)	30	0,83	0,83	14,0	То же
ПБ-5 (0,2%) + $FeCl_3$ (0,3 моль/л)	30	1,5	1,5	12,8	То же. Ингибитор коагулирует
ПБ-5 (0,2%) + $FeCl_2$ (0,3 моль/л)	30	0,92	0,92	14,0	То же. Ингибитор коагулирует
ПБ-5 (0,20%) + (через час) $FeCl_2$ (0,3 моль/л)	30	2,17	2,17	4,3	Коррозия пятнами. На участках, свободных от коррозии, нет микротрещин
ПБ-5 (0,2%) + (через час) $FeCl_2$ (0,3 моль/л)	30	2,00	2,00	4,7	То же
ПБ-8 (0,1%)	30	100,0	—	0,43	Много микротрещин по всей рабочей поверхности образцов. Среда мутнеет
ПБ-8 (0,5%)	30	97	—	0,23	То же. Много трещин
ПБ-8 (1%)	30	100	—	0,05	То же. Меньше микротрещин
KJ (0,082%)	30	52	45**	0,065	Микротрещины по всей рабочей поверхности образцов. Черные и зеленые продукты коррозии
KJ (0,164%)	30	57	—	0,030	Много микротрещин на торцах образцов. Зеленые продукты коррозии
KJ (0,164%) + HCl (0,1 объемн. %, уд. в. 1,19)	30	50	—	0,100	Микротрещины на торцах образцов. Черные продукты коррозии
БА-12 (0,5%)	30	50	—	0,02	Микротрещины на торцах; развиваются из питтингов
БА-12 (1%)	30	57	—	0,01	Несколько микротрещин; развиваются из питтингов
БА-12 (1%) + KJ (0,04%)	30	50	—	0,01	Трещин нет
То же	40	50	—	0,02	Трещин нет
То же (сварные образцы)	30	50	—	—	» »
БА-12 (1%) + KJ (0,04%) + HCl (0,1 объемн. %, уд. в. 1,19)	30	58	—	0,05	Потемнение пятнами. Микротрещины на торцах
БА-12 (1%) + KJ (0,04%) + $FeCl_2$ (0,3 моль/л)	30	13	—	0,04	Нет микротрещин
БА-12 (1%) + KJ (0,04%) + $FeCl_2$ (0,3 моль/л)	30	17,0	—	0,4	Микротрещины на торцах. Коричневые пятна на образцах
НДА (0,4%)	30	3,60	3,00	1,00	Много макро- и микротрещин
НДА (0,4%) + KJ (0,082%)	30	75	—	0,06	То же

\* Характер растрескивания во всех случаях, рассмотренных в таблице, был внутрикристаллитным.

\*\* Один образец разорвался через 45 час., остальные четыре образца не разорвались за 52 часа.

Введение в раствор  $MgCl_2$  йодистого калия (0,082 %) снижает скорость коррозии в 31 раз, а скорость коррозионного растрескивания — в 23 раза.

Повышение концентрации КJ вдвое увеличивает ингибиторный эффект до 66 и делает металл более устойчивым к коррозионному растрескиванию, чем в предыдущем случае.

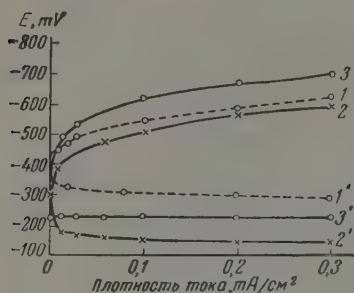


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные для стали 1X18Н9 в 42%-ном кипящем растворе  $MgCl_2$  с добавкой к среде ингибитора ПВ-5 и ПВ-8 (по насыщенному каломельному электроду). Напряжения 30 кг/мм<sup>2</sup> (1, 1' — без добавок; 2, 2' — с добавкой ингибитора ПВ-5 (0,02%) + HCl (0,1 объема. %), уд. в. 1,19; 3, 3' — с добавкой ингибитора ПВ-8 (1%)

Подкисление среды в присутствии КJ соляной кислотой увеличивает скорость коррозии и не изменяет скорость коррозионного растрескивания.

При введении в раствор  $MgCl_2$  йодистого калия на образцах появляются зеленые продукты коррозии, указывающие на растворение хрома; при этом характерно также развитие большого количества прямолинейных тонких микротрещин.

Ингибитор БА-12 (полимер бензиламина и параформа) в концентрациях 0,5—1 % существенно увеличивает устойчивость сплава к коррозионному растрескиванию, однако не обеспечивает полной защиты. Совместное добавление в среду ингибитора БА-12 и 0,04 % КJ делает сталь полностью устойчивой к коррозионному растрескиванию в сварном и несварном состояниях при напряжениях выше предела текучести.

Подкисление раствора  $MgCl_2$  соляной кислотой (0,1 %) снижает защитные свойства ингибитора БА-12 в присутствии КJ. Введение в ингибированную среду (БА-12 (1%) + КJ (0,04%))  $FeCl_2$  в количестве 0,3 моль/л не вызывает резкого ухудшения защитных свойств ингибитора, как это имеет место в случае ингибитора ПВ-5.

Ингибитор БА-12 снижает скорость коррозии, которая приобретает питинговый характер. Добавление КJ устраняет питинг.

Нитрит дициклогексиламмония (НДА) является малоэффективным ингибитором в растворе хлористого магния. Добавление 0,4 % ингибитора к среде увеличивает время до растрескивания лишь в 1,5 раза.

Одновременно введение в раствор НДА и йодистого калия значительно повышает защитное действие НДА, но не дает полной защиты металла от растрескивания.

Измерение электродного потенциала стали в исследуемом растворе показало, что ингибиторы во времени непрерывно облагораживают его до некоторых стационарных значений.

Степень смещения стационарных значений потенциала в положительную сторону под влиянием различных ингибиторов тем больше, чем больше ингибиторный эффект этих ингибиторов (табл. 2).

По мере усиления ингибиторного эффекта одновременно повышается устойчивость металла к коррозионному растрескиванию.

Поляризационные кривые, снятые в растворе  $MgCl_2$  с добавками изучаемых ингибиторов, так же как и для ингибиторов ПВ-5, свидетельствуют о том, что исследуемые ингибиторы являются ингибиторами смещенного действия (рис. 1 и 2).

Таблица 2

Стационарные значения электродного потенциала стали 1Х18Н9 под напряжением 30 кг/мм<sup>2</sup> в 42%-ном растворе MgCl<sub>2</sub> в присутствии некоторых ингибиторов коррозии и ингибиторный эффект

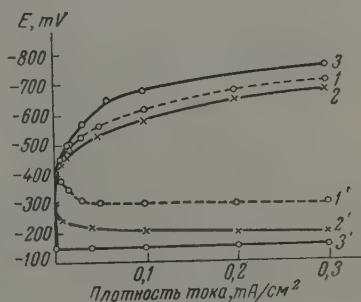
Ингибитор, добавленный к среде	Значение электродного потенциала, mV (н. к. э.)	Ингибиторный эффект	Влияние на скорость коррозионного растрескивания за 55 час. экспозиции
Без добавки	370	0	—
ПБ-8 (0,5%)	350	9	На образцах появилось очень много трещин
ПБ-8 (1%)	345	40	Появились микротрещины
БА-12 (1%)	345	200	Появилось несколько микротрещин
БА-12 (1%) + КJ (0,04%)	330	200	Нет микротрещин
ПБ-5 (0,2%) + HCl (0,1 объемн. %, уд. в. 1,19)	285	250	Нет микротрещин

Скачкообразное прекращение анодной поляризуемости свидетельствует, по-видимому, о пробое фазовой защитной пленки на поверхности металла при определенных плотностях тока.

Несомненный интерес представляет изучение одновременного действия на коррозионное растрескивание металла ингибиторов и поляризации от внешнего источника тока.

Полученные данные, приведенные в табл. 3, показывают, что защитное действие ингибиторов и катодной поляризации взаимно усиливаются: в отсутствие ингибиторов металл защищается от растрескивания [4] в данных условиях при плотностях тока, равных 0,13 мА/см<sup>2</sup>, а при наличии йодистого калия (0,164%) — при 0,005 мА/см<sup>2</sup>.

Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные для стали 1Х18Н9 в кипящем 42%-ном растворе MgCl<sub>2</sub> с добавкой к среде КJ, БА-12, БА-12 + КJ (по насыщенному каломельному электроду). Напряжения 30 кг/мм<sup>2</sup> (1, 1' — с добавкой 0,154% КJ; 2, 2' — с добавкой ингибитора БА-12 (1%); 3, 3' — с добавкой ингибитора БА-12 (1%) + КJ (0,04%))



Анодная поляризация, ускоряющая растрескивание металла в отсутствие ингибитора [4], снижает защитное действие ингибитора: в присутствии ингибитора ПБ-5 повышение анодной плотности тока непрерывно сокращает время до растрескивания до некоторого предела, однако это время все же остается в 14 раз большим того, которое наблюдается в отсутствие ингибитора и поляризации, т. е. анодная поляризация не снимает целиком защитного действия ингибитора.

Изучение связи между скоростью коррозии и коррозионного растрескивания стали в среде с добавками ингибиторов (табл. 2) позволило установить, что при скорости коррозии  $K \leq 0,01$  г/м<sup>2</sup>·час наблюдается полная защита металла от растрескивания; при  $K = 0,02—0,1$  г/м<sup>2</sup>·час защита отсутствует.



Таблица 3

Одновременное действие поляризации ингибиторов ПБ-5 (0,2%) и КJ (0,164%) на устойчивость к коррозионному растрескиванию стали 1X18N9 в 42%-ном кипящем растворе  $MgCl_2$ . Исходные напряжения 30 кг/мм<sup>2</sup>

Плотность тока, мА/см		Время экспозиции, час.	Время до растрескивания, час.	Визуальные наблюдения
$d_a$	$d_K$			
Без добавки				
0,125	—	1,05	1,05	Много трещин по всей поверхности
В присутствии ингибитора ПБ-5				
0,015	—	50	—	Много макро- и микротрещин на ограниченных участках
0,125	—	15	15	Много трещин на ограниченных участках
В присутствии КJ				
0,015	—	54	54	Зеленые продукты коррозии, много коротких широких трещин
0,125	—	25	25	Много трещин
0,250	—	9	9	» »
	0,005	50	—	Полная защита
	0,030	50	—	» »
	0,100	50	—	» »

### Обсуждение результатов

Полученные данные позволяют установить, что, наряду с ингибитором ПБ-5, ряд других органических и неорганических ингибиторов могут защищать сталь 1X18N9 от растрескивания или существенно повышать ее устойчивость к растрескиванию в 42%-ном кипящем растворе  $MgCl_2$ .

Электрохимические измерения показывают, что в выбранных условиях исследованные ингибиторы являются ингибиторами смешанного — катодного и анодного действия.

Однако, по-видимому, торможение анодной реакции ингибиторами все же является первоочередной влияния их на скорость растрескивания, о чем свидетельствует облагораживание потенциала металла под действием ингибиторов во времени и соответствие степени облагораживания стационарного потенциала ингибирующему эффекту и повышению устойчивости к коррозионному растрескиванию. Механизм влияния ингибиторов на кинетику электродных процессов, по-видимому, связан с образованием фазовой пленки на поверхности металла, о наличии которой говорит локализация анодных участков при анодной поляризации в присутствии ингибитора ПБ-5, появление на поверхности металла чистых (не пораженных коррозией) участков металла при введении в исследуемый раствор солей железа через некоторое время после введения ингибитора ПБ-5, а также скачкообразное прекращение поляризуемости металла при анодной поляризации.

Тот факт, что ингибиторы коррозии и катодная защита взаимно усиливают устойчивость металла к растрескиванию, а анодная поляризация снижает защитное действие ингибитора, говорит о близком механизме влияния ингибиторов и катодной поляризации на скорость растрескивания, т. е. механизм влияния ингибиторов на скорость растрескивания может быть объяснен, так же как и влияние поляризации, при помощи поляризационной диаграммы коррозионного растрескивания металлов, предложенной одним из авторов ранее [5].

## Выводы

Поступила  
6.VII.1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Балезин, В. В. Романов, Н. И. Подобаев, Докл. АН СССР, 123, 902, 1958.
2. Т. Хор и Дж. Хайнс, Сб. Коррозия металлов, № 3, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 226.
3. H. H. Uhlig and I. I. Lincoln, J. Electrochem. Soc., 105, 325, 1958.
4. В. В. Романов и В. В. Добролюбов, Металловедение и обработка металлов, 7, 19, 1958.
5. В. В. Романов, Коррозионное растрескивание металлов, Машгиз, М., 1960.

## N. I. Podobaev, S. A. Balezin and V. V. Romanov (Moscow)

## S u m m a r y

4 ЖФХ, № 4

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ $\iota$ -ПРОЛИН И ГЛИЦИН

Ю. Н. Чиргадзе, Л. А. Грибов, Н. С. Андреева  
и Н. Е. Шуцкевер

Метод инфракрасной спектроскопии дает ценные сведения о характере и расположении водородных связей в кристаллической структуре аминокислот и пептидов. Изучение инфракрасных спектров пептидов, содержащих пролин, представляет особый интерес, так как циклы пролина играют важную роль в стереохимии белка. Исследования такого рода дают дополнительный экспериментальный материал, характеризующий особенности спектроскопического проявления пептидной группы, что является весьма ценным для успешного применения метода инфракрасной спектроскопии при изучении строения белка. Физический факультет МГУ и лаборатория химии белка Института органической химии АН СССР ведут работу по исследованию кристаллической структуры некоторых пептидов. Настоящая работа является частью проводимых исследований.

### Экспериментальная часть

Объектами исследований являлись дипептиды  $\iota$ -пролилглицин моногидрат и ангидрид (дикетопиперазин) глицил- $\iota$ -пролина. Соединения синтезированы в лаборатории химии белка Института органической химии АН СССР В. А. Шибневым и Т. Д. Заренко под руководством К. Т. Порошина [1]. Спектры были получены на двухлучевом приборе\* UR-10 в области частот 3700—400  $\text{см}^{-1}$ .

Исследуемые вещества представляли собой мелкокристаллические порошки. Образцы готовились в виде масляной пасты, заключенной между пластинками из каменной соли. С этой целью использовалось парафиновое масло, а в местах его полос поглощения — фторированное масло. Среднее количество вещества, наносимого на пластинку, равнялось 1—2  $\text{мг/см}^2$ . Работа велась с компенсацией масла. Собственное поглощение пластинок из NaCl в длинноволновой области приводит к понижению точности слежения прибора в диапазоне 550—400  $\text{см}^{-1}$ .

Для облегчения интерпретации полос поглощения был снят спектр дикетопиперазина глицина, а также спектры дейтерированных  $\iota$ -пролил- $\iota$ -глицина и дикетопиперазина глицил- $\iota$ -пролина. В спектрах [D] область 2900—2800  $\text{см}^{-1}$  закрыта поглощением парафинового масла. Съемка с фторированным маслом в этом интервале не делалась, так как сюда попадают валентные колебания малоинтересных для нас  $\text{C-H}$ - и  $\text{C-D}$ -групп.

Реакция замещения водорода на дейтерий проводилась следующим образом. Образец помещался над парами  $\text{D}_2\text{O}$  в закрытом стеклянном бюксе и находился там в течение суток при комнатной температуре. После этого он сушился над кристаллами хлористого кальция 30—40 мин. Увеличение времени дейтерирования не изменяло вида спектра. Полученные спектры изображены на рис. 1—5.

### Обсуждение результатов

Основной задачей работы являлось получение сведений о характере водородных связей в кристаллической структуре исследуемых соединений, для чего необходимо было выявить на полученных спектрах полосы по-

\* Авторы пользуются случаем выразить глубокую благодарность ст. научному сотруднику Института биофизики АН СССР Н. А. Габеловой за предоставленную возможность использовать прибор.

глощения концевых групп  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  и  $\text{COO}^-$ , поскольку пептиды имеют дипольное строение, а также пептидных  $\text{CONH-}$  и  $\text{CON-}$  группировок. Ввиду отсутствия достаточного количества литературных данных по спектральному проявлению пептидов, содержащих *l*-пролин, для определения интервалов поглощения основных характеристических колебаний концевых и пептидных групп был использован богатый литературный материал по аминокислотам, амидам, аминам и пептидам [2—5]. Ряд ценных сведений был получен при анализе спектров дейтерированных образцов. Однако необходимо отметить, что простого соответствия между спектрами [H] и [D] для некоторых полос поглощения не наблюдалось. Иногда вместо одной полосы на спектрах дейтерированных образцов появлялось несколько, не всегда точно соблюдался ожидаемый сдвиг частоты. Такого рода аномалии наблюдались и раньше [2], они характерны для соединений с водородными связями.

Полосы поглощения, относящиеся к валентным ( $\nu$ ) и деформационным ( $\delta$ ) колебаниям указанных выше концевых групп, находятся в областях  $3600—3000$  и  $1700—1300 \text{ см}^{-1}$ . Частотам первой области соответствуют колебания  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$   $\text{NH}_2^+$ ,  $\nu$  NH (пептидная). Колебания NH-группы, не связанной водородными связями, появляются выше  $3400 \text{ см}^{-1}$ . Группа NH в пептидном звене в связанном состоянии дает обычно две, а иногда и большее число полос в области  $3350—3000 \text{ см}^{-1}$  [2, 4, 5].

В интервале  $1700—1300 \text{ см}^{-1}$  появляются пики  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$   $\text{COO}^-$  (весьма характерные для дипольной структуры пептидов так же, как и для аминокислот);  $\delta$   $\text{NH}_2^+$ ;  $\delta$   $\text{H}_2\text{O}$  (в случае кристаллогидрата), а также  $\delta$  CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ . Помимо перечисленных полос, в области  $1700—1500 \text{ см}^{-1}$  всегда имеются две сильные полосы, называемые пептидными полосами I и II.

Пептидная полоса I, обусловленная [2] главным образом валентными колебаниями пептидного карбонила, лежит в интервале  $1710—1640 \text{ см}^{-1}$ , если группа  $\text{C=O}$  участвует в водородной связи, и сдвигается в область  $1720—1680 \text{ см}^{-1}$  для свободного карбонила. Пептидная полоса II, появляющаяся в интервале  $1580—1510 \text{ см}^{-1}$ , приписывается обычно  $\sigma$  NH (пептидная группа в *транс*-конфигурации). Однако она состоит из двух слившихся полос и, согласно интерпретации [5], одна из них вызывается  $\delta$  NH, вторая соответствует определенной форме колебаний группы CON. Это случайное совпадение по частоте исчезает при дейтерировании [5]. Мы видим, что в сравнительно небольшие интервалы частот попадает много полос. Однако все перечисленные колебания являются для пептидов характеристическими, и накопленный экспериментальный материал [2] дает возможность в ряде случаев правильно их интерпретировать. Спектр в области  $1300—700 \text{ см}^{-1}$  отличается чрезвычайной сложностью (в основном это скелетные колебания  $-\text{C}-\text{C}-$ ) и вряд ли может быть использован для получения каких-либо сведений о строении изучаемых молекул. В низкочастотном интервале спектр поглощения снова становится более простым и, вероятно, использование этой области может оказаться перспективным.

Спектр *l*-пролилглицина моногидрата. Как указывалось, в область  $3600—3000 \text{ см}^{-1}$  попадают полосы поглощения валентных колебаний групп  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  и NH. В случае *l*-пролилглицина моногидрата это — колебания  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$   $\text{NH}_2^+$ ,  $\nu$  NH, и кроме того,  $\nu$   $\text{H}_2\text{O}$  (кристаллогидратная вода). В спектре [H] *l*-пролилглицина наблюдается пять полос при  $3512$ ,  $3426$ ,  $3256$ ,  $3226$  и  $3077 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Дейтерирование образца позволило однозначно установить, какие из этих полос обусловлены колебаниями концевой  $\text{NH}_2^+$ -группы и какие — колебаниями пептидной группы. Как известно, при дейтерировании замещение H на D происходит почти мгновенно там, где водород связан с атомом, имеющим неподеленную электронную пару [6]. Плоский азот пептидной группы и атом кислорода в молекуле воды имеют подобную пару, в то время как у пиримидального азота концевой  $\text{NH}_2^+$ -группы эта пара отсутствует. В спектре



[D] полосы 3512 и 3426  $\text{см}^{-1}$  практически не изменили своей интенсивности, в противоположность этому поглощение остальных трех полос этой области заметно уменьшилось. Вместе с тем появилась серия новых максимумов в интервале 2600—2200  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2).

Поэтому есть основания считать, что полосы 3512 и 3426  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$   $\text{NH}_2^+$ -группы. Частоты колебаний  $\text{NH}_2^+$ -группы указывают на то, что эта группа свободна, не участвует в водородных связях, что является одним из чрезвычайно редких примеров непол-

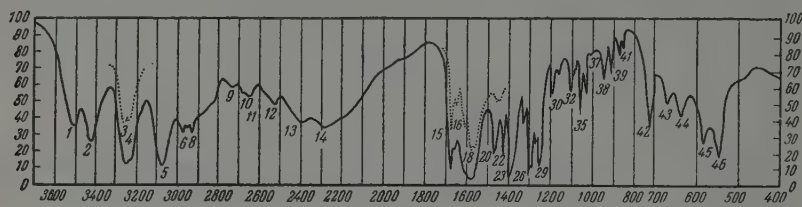


Рис. 1. Спектр *l*-пролилглицина моногидрата

ного насыщения водородных связей в кристаллической структуре пептидов. Аналогичные случаи отмечены только для пептидов лейцилпролилглицина и глициласпарагина, где обнаружены свободные  $\text{C}=\text{O}$ -группы [7, 8]. По-видимому, упаковка молекул в слои в структуре *l*-пролилглицина осуществляется за счет пептидных групп, и вандерваальсова упаковка этих слоев придает структуре значительно большую компактность по

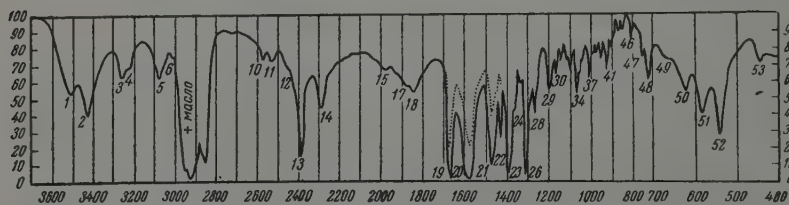


Рис. 2. Спектр *l*-пролилглицина моногидрата после дейтерирования в течение суток

сравнению с той, которая осуществлялась бы при полном насыщении структуры водородными связями. Как будет показано ниже, проведенная интерпретация подтверждается рентгеноструктурными исследованиями.

Полосы 3, 4, 5 очень чувствительны к изотопическому замещению, они соответствуют  $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$  или  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ . В области 2500—2100  $\text{см}^{-1}$  имеется широкая сильная полоса с максимумами около 2380 и 2287  $\text{см}^{-1}$ . Такого рода поглощение характерно для водородных связей  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ . Сюда не попадают какие-либо другие полосы, обусловленные колебаниями групи молекулы [2]. При внимательном рассмотрении спектра [D] (рис. 2) можно видеть, что широкие полосы в области 2500—2100  $\text{см}^{-1}$  почти полностью исчезают, на их месте появляется серия более резких и интенсивных полос, и, наконец, в области 1900—1800  $\text{см}^{-1}$  возникает ряд широких перекрывающихся полос с двумя максимумами. Этот результат хорошо объясняется, если считать, что полосы 3, 4 и 5 (3256, 3226 и 3077  $\text{см}^{-1}$ ) относятся к валентным  $\text{NH}$ -колебаниям связанной пептидной группы, а поглощение в области 2500—2100  $\text{см}^{-1}$  — к валентным колебаниям кристаллогидратной воды. При дейтерировании поглощения  $\nu_{\text{OD}}$  смещается к 1900—1800  $\text{см}^{-1}$ , а в области 2500—2100  $\text{см}^{-1}$  появляются полосы  $\nu_{\text{ND}}$ .

Пары воды (свободная группа  $\text{H}_2\text{O}$ ) поглощают около  $3700\text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемый большой сдвиг частоты при образовании водородных связей говорит о том, что эти связи довольно сильны. Исходя из абсолютного сдвига частоты  $\Delta\nu$  ( $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ ), можно указать приблизительную величину расстояния между атомами кислорода в связи  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ , используя обнаруженную эмпирическую зависимость  $\Delta\nu$  от так называемой длины водородной связи [9]. Эта величина в нашем случае равна приблизительно  $2,5\text{ \AA}$ .

В области  $1700\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  интерпретация более затруднительна, и нам удалось обозначить лишь некоторые пики. Сильный пик 15 ( $1675\text{ см}^{-1}$ ) находится в интервале, характерном для пептидной полосы  $I$   $1710\text{--}1640\text{ см}^{-1}$  связанного карбонила. В эту область попадает также более слабый максимум 16 ( $1648\text{ см}^{-1}$ ). При дейтерировании пик 15 не меняется, а 16 исчезает. Следовательно, валентным колебаниям CO может соответствовать только частота  $1675\text{ см}^{-1}$ . Чувствительный к дейтерированию пик  $1648\text{ см}^{-1}$  следует отнести к  $\delta\text{ H}_2\text{O}$ , так как только пептидная полоса II еще может занять это место, но она не появляется при такой высокой частоте, в то же время деформационным колебаниям связанной воды очень часто отвечает частота  $\sim 1640\text{ см}^{-1}$  [10].

Три следующие перекрывающиеся полосы 17 ( $1612\text{ см}^{-1}$ ), 18 ( $1582\text{ см}^{-1}$ ) и 19 ( $1568\text{ см}^{-1}$ ) лежат в интервале, где обычно наблюдаются  $\nu_{\text{as}}\text{ COO}^-$ ,  $\delta\text{ NH}_2^+$  и пептидная полоса II. В спектре [D] полоса 17 заметно уменьшилась по интенсивности, а дублет 1582 и  $1568\text{ см}^{-1}$  превратился в одну широкую полосу. Следовательно, полоса 17 [H] не может быть отнесена к  $\nu_{\text{as}}\text{ COO}^-$  и  $\delta\text{ NH}_2^+$ , которые не должны изменяться при дейтерировании, и  $1612\text{ см}^{-1}$  — частота пептидной полосы II. В спектре [D] появляется новая полоса 21 при  $1467\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о расщеплении пептидной полосы II при дейтерировании [6]. Вторая полоса  $\delta\text{ ND}$  попадает в интервал  $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , где наблюдается ряд новых полос. Результаты интерпретации сведены в табл. 4.

Как показали рентгенографические исследования, *l*-пролилглицин моногидрат кристаллизуется в моноклинной системе; размеры элементарной ячейки:  $a = 6,6\text{ \AA}$ ,  $b = 5,45\text{ \AA}$ ,  $c = 12,89\text{ \AA}$ , пространственная группа  $P2_1$ ; в элементарной ячейке — две молекулы [1]. За счет водородных связей пептидных групп молекулы образуют непрерывные слои, параллельные оси моноклинности кристалла и лежащие приблизительно в плоскости ( $104$ ). Молекулы воды образуют водородные связи с концевыми  $\text{COO}^-$ -группами. Упаковка слоев, связанных симметрической операцией винтовой оси второго порядка, осуществляется за счет вандерваальсовых сил, и, по-видимому, водородных связей карбоксильных групп с молекулами воды. Группы  $\text{NH}_2^+$  пирролидинового кольца не участвуют в водородных связях.

Дикетопиперазин глицил-*l*-пролин. Спектр этого соединения в области  $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  очень похож на спектр дикетопиперазина глицина, поскольку он определяется колебаниями пептидной группы в *цис*-конфигурации. Опубликовано несколько работ, посвященных тщательному изучению спектров дикетопиперазина глицина с применением поляризованного излучения и дейтерирования [4, 11]. Однако установить связь между спектром и структурой этого соединения [12] оказалось очень трудным. Так, к валентным колебаниям связанной NH-группы

Таблица 4

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Интерпретация
3512	$\nu_{\text{as}}\text{ NH}_2^+$ (свободная)
3426	$\nu_{\text{s}}\text{ NH}_2^+$ (свободная)
3256	} $\nu\text{ NH}$ (пептидная)
3226	
3077	
	} <i>trans</i> (связанная)
2380	
2287	} $\nu\text{ H}_2\text{O}$ (связанная)
1675	
1648	пептидная полоса I
1612	$\delta\text{ H}_2\text{O}$
1612	пептидная полоса II
1582	} $\nu_{\text{as}}\text{ COO}^-$ и $\delta\text{ NH}_2^+$ (свободная)
1568	

относится пять полос в области  $3350\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). То же самое мы видим у дикетопиперазина глицил-*l*-пролина (рис. 4), что указывает на отсутствие свободных NH-групп. Интересно заметить, что у исследуемого соединения поглощение связанной NH-группы представлено пятью полосами, и первые три из них по частоте и форме почти идентичны с полосами

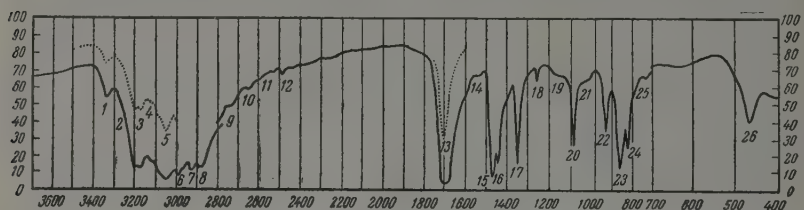


Рис. 3. Спектр дикетопиперазина глицина

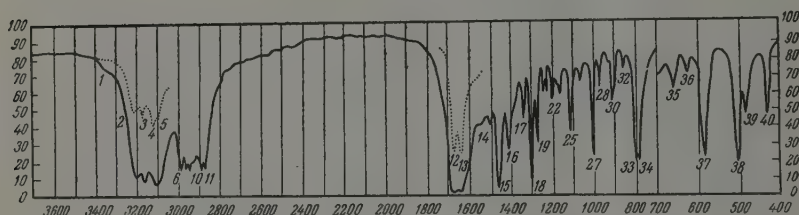


Рис. 4. Спектр дикетопиперазина глицил-*l*-пролина

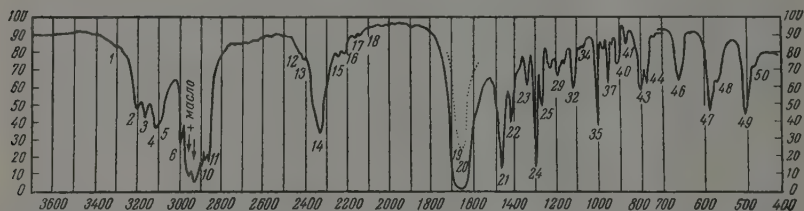


Рис. 5. Спектр дикетопиперазина глицил-*l*-пролина после дейтерирования в течение суток

дикетопиперазина глицина. Дейтерирование приводит к сдвигу этих полос в соответствующий интервал  $2450\text{--}2100\text{ см}^{-1}$  (рис. 5).

В области  $1700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  у дикетопиперазина глицина рядом авторов наблюдалось поглощение в интервалах  $1705\text{--}1685$ ,  $1480\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  и сильный пик около  $1340\text{ см}^{-1}$  [4, 11]. Полоса  $1705\text{--}1685\text{ см}^{-1}$  интерпретируется как  $\nu\text{ C=O}$ . Однако некоторые авторы считают, что эта полоса двойная и сюда попадают  $\delta\text{ NH}$ -колебания [4]. Другие более обоснованно относят к  $\delta\text{ NH}$  пик  $1340\text{ см}^{-1}$ , так как при замене H на D он появляется в ожидаемом месте [11]. В указанных работах поглощение в области  $1480\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  не рассматривалось. На полученных нами спектрах дикетопиперазина глицина были обнаружены все перечисленные полосы, однако вследствие того, что были взяты более тонкие слои образца, разрешение улуч-

пилося и помимо указанных полос наблюдалось расщепление полосы в области  $1480\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  на две —  $15$  ( $1466\text{ см}^{-1}$ ) и  $16$  ( $1442\text{ см}^{-1}$ ).

В области  $1700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  у дикетопиперазина глицил-*l*-пролина наблюдается пять сильных полос:  $12$  ( $1676\text{ см}^{-1}$ ),  $13$  ( $1644\text{ см}^{-1}$ ),  $15$  ( $1460\text{ см}^{-1}$ ),  $16$  ( $1410\text{ см}^{-1}$ ) и  $17$  ( $1336\text{ см}^{-1}$ ). Полосы  $12$  и  $13$  по частотам могут быть отнесены к  $\nu\text{C=O}$ . Наличие двух полос объясняется тем, что молекула дикетопиперазина глицил-*l*-пролина имеет две пептидные группы, одна из которых — в *цис*-конфигурации (обозначим ее цифрой 1), атом азота другой находится в пролиновом кольце. Полоса  $12$  ( $1676\text{ см}^{-1}$ ) может относиться к слабо связанному или свободному карбонилу. Дейтерирование должно привести к некоторым, хотя, как это бывает обычно, и незначительным изменениям той из этих двух полос, которая обусловлена колебаниями пептидной группы, содержащей NH (группа 1). Вторая полоса должна остаться неизменной. Частоты этих полос в спектре [D] (рис. 5) имеют значения  $1662$  и  $1646\text{ см}^{-1}$  соответственно. Таким образом, полоса  $12$  относится к карбонилу  $\text{C}'=\text{O}'$ , который менее сильно связан, чем  $\text{C}''=\text{O}''$ .

В отношении интерпретации полос  $15$  и  $16$  можно высказать некоторые предположения. В интервале должны появляться: полосы  $\delta\text{CH}_2$  глицина (частота  $1440\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ , сдвиг обусловлен влиянием соседнего карбонила [2]), и  $\delta\text{CH}_2$  пролинового кольца (частота около  $1450\text{ см}^{-1}$  у *l*-пролина). Дикетопиперазин глицина (рис. 3) должен иметь одну полосу около  $1440\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ , существование второй сильной полосы около  $1460\text{ см}^{-1}$  следует отнести к типу колебаний группы CON [5]. Таким образом, и в дикетопиперазине глицил-*l*-пролина полоса  $15$  ( $1460\text{ см}^{-1}$ ) включает в себя  $\delta\text{CH}_2$  пролина и  $\nu\text{CON}$ , а полоса  $16$  ( $1410\text{ см}^{-1}$ ) относится к  $\delta\text{CH}_2$  глицина. Интересно сравнить это с поглощением *l*-пролилглицина (рис. 2) в интервале  $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ : дублет  $20$ ,  $21$  ( $1460\text{ см}^{-1}$ ) —  $\delta\text{CH}_2$  пролина,  $22$  ( $1420\text{ см}^{-1}$ ) —  $\delta\text{CH}_2$  глицина, при дейтерировании ясно заметно увеличение интенсивности полосы за счет вклада  $\nu\text{CON}$  [5].

Область скелетных колебаний  $1300\text{--}800\text{ см}^{-1}$  у дикетопиперазина глицил-*l*-пролина при дейтерировании не претерпевает серьезных изменений, если не считать появления отчетливой новой полосы  $37$  ( $946\text{ см}^{-1}$ , рис. 5). Однако полоса  $1340\text{ см}^{-1}$  почти не уменьшается по интенсивности, поэтому выяснение положения полосы  $\delta\text{NH}$  (*цис*-конфигурация пептидной группы) требует специального исследования. Дублет  $33$ ,  $34$  ( $800\text{ см}^{-1}$ , рис. 4) ослабляется при дейтерировании; весьма вероятно, что это  $\delta\text{NH}$  из плоскости, а  $\delta\text{ND}$  —  $560\text{ см}^{-1}$  (пик  $48$ , рис. 5). В спектре *l*-пролилглицина такому же колебанию соответствует полоса  $42$  ( $720\text{ см}^{-1}$ , рис. 4).

В низкочастотной области ( $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) можно видеть сильные изменения при дейтерировании (рис. 1 и 4). Результаты обсуждения сведены в табл. 2.

### Выводы

1. Получены инфракрасные спектры поглощения соединений *l*-пролилглицина и дикетопиперазина глицил-*l*-пролина в области  $3700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ .
2. Определены полосы поглощения, соответствующие основным колебаниям пептидных и концевых групп.
3. На основании полученных спектральных данных можно считать, что в кристаллической структуре *l*-пролилглицина группа  $\text{NH}_2^+$  не образует водородных связей, пептидные CONH-группы включены в сетку водород-

Таблица 2

$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Интерпретация
3356	} $\nu\text{NH}$ (пептидная, <i>цис</i> -связанная)
3205	
3166	
3114	
3090	
1676	пептидная полоса 1 группы 1
1644	пептидная полоса 1 группы 2
1460	$\nu\text{CON} + \delta\text{CH}_2$ пролина
1410	$\delta\text{CH}_2$ глицина



ных связей и кристаллогидратная вода также образует водородные связи длиной около 2,5 Å. В кристаллической структуре дикетопиперазина глицил-*l*-пролина группа NH участвует в водородной связи, два карбонила образуют неравноценные водородные связи; одна из них, более сильная, относится к карбонилу пептидной группы CON, вторая, более слабая, — к карбонилу группы CONH.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила  
9.VII.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Андреева, В. И. Иверонова, Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин, В. А. Шибнев, Н. Е. Шуцкевер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 3, 376, 1958.
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит-ры, М., 1957.
3. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд-во иностр. лит-ры, М., 1957.
4. E. J. Ambrose, A. Elliot, R. B. Temple, Proc. Roy. Soc., A206, 192, 1951.
5. R. D. B. Fraser, W. C. Price, Nature, 170, 490, 1952.
6. А. И. Бродский, Химия изотопов, М., 1957.
7. R. A. Pasternak, L. Katz, R. B. Corey, Acta crystallogr., 7, 225, 1954.
8. Y. C. Leung, R. E. March, Acta crystallogr., 11, 17, 1958.
9. G. C. Pimentel, C. H. Sederholm, J. Chem. Phys., 24, 639, 1956.
10. H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson, J. R. Dangle, Infra-red Determination of Organic Structures, Van Nostrand, 1949.
11. R. Newman, R. M. Badger, J. Chem. Phys., 19, 1147, 1951.
12. R. B. Corey, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1958, 1938.

#### APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY IN STUDIES OF SOME CRYSTALLINE PEPTIDES CONTAINING *l*-PROLINE AND GLYCINE

*Yu. N. Chirgadze, L. A. Gribov, N. S. Andreeva and N. E. Shutskever*

(Moscow)

#### S u m m a r y

Infrared absorption spectra in the region 3700—400  $\text{cm}^{-1}$  of *l*-prolylglycine monohydrate and glycyl-*l*-prolyl anhydride have been obtained. The spectra of the deuterated compounds were also obtained to find the absorption bands corresponding to the fundamental vibrations of the peptide and of the polar end groups. Assignments were based on reported data on amides, amines, peptides and aminoacids. Using vibration frequencies of these groups a number of conclusions were drawn as to the nature of the hydrogen bonds in the crystalline structures of the compounds in question. The results obtained were compared with x-ray data.

# ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ В ЗОНЕ СТАЦИОНАРНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

С. С. Васильев

Исходная система уравнений. Для стационарного режима разряда ранее была получена система уравнений {[1], (60)}, которая связывает концентрации возбужденных молекул в зоне разряда с показателями основных элементарных процессов в разряде. В настоящей работе показывается, что решения этих уравнений можно представить в удобной для применения форме, если пользоваться основными понятиями и формулами, которые применялись при кинетическом анализе цепных процессов.

Система дифференциальных кинетических уравнений цепных процессов может быть представлена в следующей форме [2]:

$$\frac{dn_i}{dt} = u_i + \sum_j r_{ij}n_j - s_i n_i \quad (i, j = 1, 2, \dots, w). \quad (1)$$

Здесь  $i, j$  — номера активных частиц;  $n_i, n_j$  — концентрации этих частиц;  $u_i$  — скорости появления частиц сорта  $i$  в результате каких-либо процессов, которые не связаны с последующим цепным превращением активных частиц;  $s_i$  — обобщенные кинетические константы исчезновения активных частиц;  $r_{ij}$  — обобщенные кинетические константы процессов, при которых исчезновение частиц сорта  $j$  влечет за собой появление частиц сорта  $i$ ;  $w$  — общее число активных частиц, принимающих участие в развитии цепного процесса.

Желая применять систему (1) к исследованию квантовых переходов между различными электронными уровнями возбуждения молекул (или атомов), будем рассуждать следующим образом. Обозначим через  $A$  основной или нормальный энергетический уровень и через  $B, C, \dots$  — уровни возбуждения в порядке возрастания энергии, требуемой для перехода молекул с нормального уровня на данный уровень. В общем следует пронумеровать указанные уровни, начав с нормального уровня  $A$ , которому следует приписать индекс 1, уровням же  $B, C, \dots$  — соответственно индексы 2, 3, ... Однако, если изменением концентраций молекул, находящихся на нормальном уровне, можно пренебречь, удобнее уровню  $A$  приписать индекс 0, а уровням  $B, C, \dots$  соответственно индексы 1, 2, ... В настоящей работе мы будем следовать этому второму, несколько упрощенному способу обозначения.

Заметим, что порядок нумерации частиц в системе (1) вполне произволен, поэтому индексы  $i, j$  здесь могут обозначать любые два из рассматриваемых уровней возбуждения. Если же мы хотим пронумеровать возбужденные молекулы в порядке возрастания энергии их возбуждения, для этой специальной нумерации следует ввести особые индексы. Будем отмечать индексом  $k$  какой-либо из уровней возбуждения  $B, C, \dots$  Возбужденные уровни, энергия возбуждения которых больше энергии возбуждения уровня  $k$ , будем отмечать индексом  $l$ , а возбужденные уровни, энергия возбуждения которых меньше энергии возбуждения уровня  $k$ , — индексом  $h$ . Группа уровней  $h$  вместе с нулевым невозбужденным уровнем 0 будет образовывать группу уровней  $f$ , т. е. индексом  $f$  мы будем отмечать

все уровни, лежащие ниже уровня  $k$ . Полезно также заметить, что среди перечисленных молекул всегда можно выбрать какие-либо две молекулы, из которых одна будет иметь энергию возбуждения меньшую, чем другая. Поэтому будем отмечать первые индексом  $m$ , а вторые индексом  $n$ , так что процессы возбуждения представляются как квантовые переходы  $m \rightarrow n$ , а каскадные процессы потери энергии как переходы  $n \rightarrow m$ . Наконец, будем обозначать концентрацию молекул на любом уровне  $i$  через  $n_i$ , общую концентрацию всех молекул — через  $n$  и парциальную молярную долю — через  $x_i$ . Тогда

$$n = \sum n_i; \quad x_i = \frac{n_i}{n} \quad (i = 0, 1, 2, \dots, w). \quad (2)$$

В соответствии же со сделанными выше допущениями будем полагать

$$n \sim n_0; \quad x_k = \frac{n_k}{n_0} \quad (k = 1, 2, \dots, w). \quad (3)$$

Приняв во внимание введенные обозначения, систему равенств представим в такой форме:

$$\frac{dn_k}{dt} = u_k + \sum_h r_{kh} n_h + \sum_l r_{kl} n_l - s_k n_k \quad (k = 1, 2, \dots, w) \quad (4)$$

здесь  $u_k$  — скорость появления молекул на уровне  $k$  в результате прямого возбуждения нормальных молекул, т. е. скорость квантовых переходов  $0 \rightarrow k$ ;  $\sum_h r_{kh} n_h$  — скорость появления молекул на уровне  $k$  в результате до-возбуждения молекул, находящихся на нижележащих возбужденных уровнях  $h$ , т. е. суммарная скорость квантовых переходов  $h \rightarrow k$ ,  $\sum_l r_{kl} n_l$  — скорость появления молекул на уровне  $k$  в результате каскадных переходов молекул, находящихся на вышележащих уровнях  $l$ , т. е. суммарная скорость квантовых переходов  $l \rightarrow k$ , и, наконец,  $s_k n_k$  — общая скорость исчезновения возбужденных молекул, находящихся на уровне  $k$ , по всем возможным направлениям.

Считая режим разряда стационарным, следует положить

$$\frac{dn_k}{dt} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, w). \quad (5)$$

С учетом (5) система (4) превращается в систему алгебраических уравнений, решения которой легко могут быть найдены, например, для случаев, когда  $w = 2$ ,  $w = 3$  и т. д. Такие решения будут рассмотрены ниже.

Необходимо отметить, что желание воспользоваться системой уравнений (1), в которой индексы  $i, j$  обозначают сорта активных частиц, пронумерованных в произвольном порядке, заставило нас изменить систему обозначений индексов возбуждения молекул, которой мы пользовались ранее [1]. Для облегчения сопоставления приведем следующую таблицу:

Настоящая работа:  $0, f, h, k, l, i, (j)$ .

Ранее употреблявшиеся обозначения [1]:  $0, f, i, j, k, s$ . Следует также учесть, что порядок расположения индексов в настоящей работе изменен на обратный по отношению к ранее принятому обозначению [1]. Такое изменение порядка индексов мотивировано нами в [3] (2-е примечание к стр. 2023).

Вычисление величин  $u_k, r_{kh}, r_{kl}, s_k$ . Рассмотрим прежде всего квантовые переходы молекул  $m \rightarrow n$ . Будем считать, что в зоне стационарного разряда такие переходы осуществляются главным образом под влиянием электронных толчков. Скорость таких возбуждений молекул ударами электронов может быть представлена так  $\{[1] \text{ (28)}\}$ :

$$v_{nm}, z = Z_{nm} = Z x_m a_{nm} e^{-\epsilon_{nm}/kT_e}. \quad (6)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана;  $T_e$  — электронная температура;  $\epsilon_{nm}$  — энергия возбуждения, соответствующая квантовому переходу  $m \rightarrow n$ ;

$x_m$  — парциальная молярная доля возбуждаемых молекул, находящихся на уровне  $m$ ; величина  $Z$  означает общую скорость столкновения электронов с молекулами, отнесенную к единице объема разрядной зоны, которая связана с общей скоростью столкновений электронов с молекулами  $z$ , отнесенной к единице длины разрядной зоны, соотношением:  $z = \rho^2 Z$ , где  $\rho$  — радиус разрядной зоны [1], (8)}. Наконец, предэкспоненциальный множитель  $a_{nm}$  может быть связан с максимальным значением функции возбуждения для перехода  $m \rightarrow n$ , т. е. с величиной  $f_{nm}^0$  и с параметром функции возбуждения  $\eta_{nm}$  соотношением  $a_{nm} = f_{nm}^0 \eta_{nm}^e - 1$ , где  $e$  — основание натурального логарифма, а величина  $\eta_{nm}$  показывает, во сколько раз энергия электронов в максимуме возбуждения больше потенциала возбуждения.

Смысл функции возбуждения  $f_{nm}$  детально рассматривался ранее [1], [4]. Здесь же заметим, что эффективное сечение для процессов ионизации или возбуждения, обозначаемое через  $Q$ , нередко относят к  $1 \text{ см}^3$  газа при давлении  $1 \text{ мм рт. ст.}$  ([5] стр. 83). Если газокинетическое сечение молекул для их столкновения с электронами полагать равным  $\pi d_0^2/4\sqrt{2}$  ([6], 1, стр. 230), то для перехода  $m \rightarrow n$ , осуществляемого в результате столкновения молекул с быстрыми электронами, максимальное значение эффективного сечения  $Q_{nm}^0$  в соответствии со смыслом величины  $f_{nm}^0$  будет равно

$$Q_{nm}^0 = 2 \cdot 10^{16} f_{nm}^0 d_0^2 \sim 0,75 \cdot 10^{16} a_{nm} (\eta_{nm} - 1) d_0^2. \quad (7)$$

Отметим также, что при выводе формулы (6) эффект Рамзауэра не принимался в расчет, поскольку для многих газов, например, для азота, водорода и т. д., усредненное значение свободного пробега электронов мало зависит от скорости электронов ([6], I, стр. 174).

Для величины  $z$  мы нашли соотношение  $z = \frac{\pi d_0^2 n_0}{\sqrt{6} \pi e_0} i$ , где  $i$  — сила тока;  $e_0$  — заряд электрона, выраженный в той же системе единиц, что и сила тока;  $\pi$  — доля энергии, которую электроны в среднем отдают при каждом столкновении с молекулами [1], (11), (44); [7], (18)}. Положив

$$\delta = \frac{d_0^2}{\sqrt{6} \pi e_0}, \quad (8)$$

$$a'_{nm} = a_{nm} e^{-e_{nm}/kT_e}. \quad (9)$$

Представим соотношение (6) в таком виде:

$$v_{nm, Z} = Z_{nm} = \frac{\delta}{\rho^2} a'_{nm} n_m i. \quad (10)$$

Произведение  $\delta a'_{nm}$  является функцией только электронной температуры; в ряде случаев это произведение можно считать мало меняющимся при изменении режима разряда.

Произведя в соотношениях (9), (10) подстановку  $m = 0$ ,  $n = k$ , найдем, что скорость прямого возбуждения нормальных молекул ударами электронов до уровня  $k$ , т. е. величина  $u_k$ , представится так:

$$u_k = v_{k0, Z} = Z_{k0} = \frac{\delta}{\rho^2} a'_{k0} n_0 i. \quad (11)$$

Произведя же в формулах (9), (10) подстановку  $m = h$ ,  $n = k$  и  $m = k$ ,  $n = l$ , найдем, что скорости довозбуждения молекул ударами электронов будут соответственно равны:

$$r_{kh} n_h = v_{kh, Z}; \quad r_{lk} n_k = v_{lk, Z}, \quad (12)$$

откуда константы скорости довозбуждения молекул равны

$$r_{kh} = \frac{\delta}{\rho^2} a'_{kh} i; \quad r_{lk} = \frac{\delta}{\rho^2} a'_{lk} i. \quad (13)$$



Обратимся теперь к переходам  $n \rightarrow m$ . Заметим, что в зоне разряда эти переходы могут происходить в результате процессов излучения, в результате столкновений второго рода между возбужденными молекулами и молекулами нормальными и в результате столкновения второго рода между возбужденными молекулами и медленными невозбуждающими электронами.

Скорость процессов спонтанного излучения будет равна:

$$v_{mn,A} = A_{mn}n_n, \quad (14)$$

где  $A_{mn}$  — коэффициент излучения Эйнштейна или кинетическая константа излучения. При этом индуцированным излучением мы пренебрегаем.

Скорость столкновений второго рода между электронно-возбужденными молекулами и нормальными молекулами, в результате которых возбужденные молекулы теряют энергию и претерпевают переход  $n \rightarrow m$ , можно представить так:

$$v_{mn,C} = C_{mn}n_n, \quad (15)$$

где величина  $C_{mn}$  — кинетическая константа ударов второго рода возбужденных молекул с нормальными молекулами, равная

$$C_{mn} = q_{mn}\vartheta n_0 \sqrt{T}, \quad (16)$$

где

$$\vartheta = 4 \sqrt{\frac{\pi R}{M}} d_0^2, \quad (17)$$

$d_0$  — газкинетический диаметр нормальной молекулы;  $R$  — газовая постоянная;  $M$  — молекулярный вес газа;  $T$  — температура газа;  $q_{mn}$  — априорная вероятность перехода  $n \rightarrow m$ , т. е. коэффициент, на который надо помножить газкинетическое сечение нормальной молекулы, чтобы получить эффективное сечение для рассматриваемого перехода.

Скорость столкновений второго рода возбужденных молекул с достаточно медленными электронами, при которой часть энергии, потраченной на возбуждение, возвращается к электронному газу, обозначим через  $v_{mn,Z}$ . Эту скорость найдем, поменяв в уравнениях (9), (10) индексы  $nm$ ,  $Z$  на индексы  $mn$ ,  $Z$  и положив  $\varepsilon_{mn} = 0$ , так как, очевидно, передача энергии от возбужденной молекулы медленному электрону не связана с преодолением энергетического барьера. Получим

$$v_{mn,Z} = Z_{mn} = \frac{\delta}{\rho^2} a_{mn} n_n i, \quad (18)$$

причем здесь величина  $a_{mn}$  будет означать априорную вероятность передачи энергии при рассматриваемом процессе.

Таким образом, общая скорость каскадных переходов может быть представлена так:

$$r_{nm}n_n = v_{mn,A} + v_{mn,C} + v_{mn,Z}. \quad (19)$$

Приняв во внимание (14) — (18), найдем, что кинетическая константа скорости каскадных переходов  $n \rightarrow m$  будет равна

$$r_{mn} = A_{mn} + \vartheta q_{mn} \sqrt{T} n_0 + \frac{\delta}{\rho^2} a_{mn} i, \quad (20)$$

т. е. с учетом соответствующей замены индексов:

$$r_{fk} = A_{fk} + \vartheta q_{fk} \sqrt{T} n_0 + \frac{\delta}{\rho^2} a_{fk} i, \quad r_{kl} = A_{kl} + \vartheta q_{kl} \sqrt{T} n_0 + \frac{\delta}{\rho^2} a_{kl} i. \quad (21)$$

Наконец, заметим, что общая скорость исчезновения молекул определится совокупностью следующих процессов. Скоростью каскадных

переходов на нижележащие уровни, которые согласно формулам (14) — (18) с учетом подстановки  $n = k$ ,  $m = f$  будут равны  $\sum_f v_{fk,A} + \sum_f v_{fk,C} + \sum_f v_{fk,Z}$ . Такие молекулы  $k$  могут быть довозбуждены до более высоких уровней  $l$  ударами электронов. Скорость этих процессов согласно (12) равна  $\sum_l v_{lk,Z}$ . Молекулы  $k$  могут исчезать из зоны разряда и в результате процессов диффузии к стенкам, и в результате процессов непосредственного химического реагирования.

Скорость процессов диффузии можно представить так {[1], (56)}:

$$v_{k,D} = D_k n_k, \quad (22)$$

где  $D_k$  — кинетическая константа диффузии. Для разрядной зоны, имеющей форму цилиндра радиуса  $\rho$ , величины константы  $D_k = 6\mathcal{D}_k/\rho^2$ , где физический коэффициент диффузии  $\mathcal{D}_k = w\Lambda_k/3$ ; причем  $\Lambda_k$  — величина свободного пробега возбужденных молекул,  $\Lambda_k = p_k/\sqrt{2\pi d_0^2 n_0}$ , где  $p_k$  — некоторый поправочный коэффициент, учитывающий различие между величиной  $\Lambda_k$  и средним газкинетическим пробегом молекул.

Другими словами

$$D_k = \frac{\gamma p_k \sqrt{T}}{\rho^2 n_0}, \quad (23)$$

где

$$\gamma = \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{R}{\pi M}} \frac{1}{d_0^2} \quad (24)$$

Скорость химического реагирования возбужденных молекул будет равна

$$v_{k,R} = R_k n_k, \quad (25)$$

где  $R_k$  — обобщенная кинетическая константа реагирования.

Итак, скорость исчезновения из зоны разряда молекул, находящихся на уровне  $k$ , будет равна

$$s_k n_k = \sum_f v_{fk,A} + \sum_f v_{fk,C} + \sum_f v_{fk,Z} + \sum_l v_{lk,Z} + v_{k,D} + v_{k,R}. \quad (26)$$

Тогда найдем, что обобщенная константа скорости исчезновения молекул  $s_k$  из зоны разряда будет равна

$$s_k = A_k + \vartheta q_k \sqrt{T} n_0 + \frac{\delta}{\rho^2} (a_k + a'_k) i + \frac{\gamma p_k \sqrt{T}}{\rho^2 n_0} + R_k, \quad (27)$$

где для краткости положено:

$$A_k = \sum_f A_{fk}; \quad q_k = \sum_f q_{fk}; \quad a_k = \sum_f a_{fk}; \quad a'_k = \sum_l a'_{lk}. \quad (28)$$

При этом существенно обратить внимание на то, что величина, обратная константе  $s_k$ , т. е.

$$\tau_k = \frac{1}{s_k}, \quad (29)$$

имеет смысл продолжительности жизни возбужденного состояния  $k$ .

Подставляя найденные значения величин  $u_k$ ,  $r_{kh}$ ,  $r_{kl}$ ,  $s_k$  в (4) и принимая во внимание (5), мы легко можем убедиться, что полученная система равенства будет тождественна ранее полученной системе {[1], (60)}. Но теперь детально рассмотрен физический смысл всех величин, входящих в кинетические соотношения (4).

Вычисление концентраций возбужденных молекул для случая трех уровней возбуждения. Рассмотрим случай, когда можно ограничиться учетом трех главнейших уровней возбуждения молекул, связанных между собою взаимными переходами.

Полагая в (4), (5)  $w = 3$  и соответственно  $k = 1, 2, 3$ , получим:

$$\begin{aligned} u_1 &= s_1 n_1 - r_{12} n_2 - r_{13} n_3, \\ u_2 &= -r_{21} n_1 + s_2 n_2 - r_{23} n_3, \\ u_3 &= -r_{31} n_1 - r_{32} n_2 + s_3 n_3. \end{aligned} \quad (30)$$

Для представления решения этой системы равенств в удобной для обозрения форме полезно ввести [2] величины  $\omega_{ij} = r_{ij}/s_j$ , выражающие математическое ожидание появления возбужденных молекул на уровне  $i$  в результате исчезновения возбужденных молекул, находившихся ранее на уровне  $j$ . Удобно также воспользоваться величинами  $\mu_{ji} = u_j/u_i$ , выражающими отношение скорости возбуждения ударами электронов молекул до уровня  $j$  к скорости такого же возбуждения до уровня  $i$ . Так, полагая

$$\omega_{21} = \frac{r_{21}}{s_1}; \quad \omega_{31} = \frac{r_{31}}{s_1}; \quad \omega_{12} = \frac{r_{12}}{s_2}; \quad \omega_{32} = \frac{r_{32}}{s_2}; \quad \omega_{13} = \frac{r_{13}}{s_3}; \quad \omega_{23} = \frac{r_{23}}{s_3}; \quad (31)$$

$$\omega = \omega_{12}\omega_{21} + \omega_{13}\omega_{31} + \omega_{23}\omega_{32} + \omega_{13}\omega_{32}\omega_{21} + \omega_{23}\omega_{31}\omega_{12}; \quad (32)$$

$$\mu_{21} = \frac{u_2}{u_1}; \quad \mu_{31} = \frac{u_3}{u_1}; \quad \mu_{12} = \frac{u_1}{u_2}; \quad \mu_{32} = \frac{u_3}{u_2}; \quad \mu_{13} = \frac{u_1}{u_3}; \quad \mu_{23} = \frac{u_2}{u_3}. \quad (33)$$

Из (30) — (33) имеем

$$n_k = \frac{u_k}{s_k} \chi_k \quad (k = 1, 2, 3). \quad (34)$$

Здесь отношения  $u_k/s_k = u_k \tau_k$  показывают, какова была бы концентрация возбужденных молекул в зоне стационарного разряда, если бы не было процессов довозбуждения молекул до более высших уровней и каскадных переходов возбужденных молекул на низшие уровни, коэффициенты же  $\chi_k$  учитывают эти процессы довозбуждения и каскадные переходы. При этом

$$\chi_1 = \frac{1 - \omega_{32}\omega_{23} + \mu_{21}(\omega_{12} + \omega_{13}\omega_{32}) + \mu_{31}(\omega_{13} + \omega_{12}\omega_{23})}{1 - \omega}; \quad (35)$$

$$\chi_2 = \frac{1 - \omega_{31}\omega_{13} + \mu_{12}(\omega_{21} + \omega_{23}\omega_{31}) + \mu_{32}(\omega_{23} + \omega_{21}\omega_{13})}{1 - \omega}; \quad (36)$$

$$\chi_3 = \frac{1 - \omega_{21}\omega_{12} + \mu_{23}(\omega_{32} + \omega_{31}\omega_{12}) + \mu_{13}(\omega_{31} + \omega_{32}\omega_{21})}{1 - \omega}. \quad (37)$$

При желании упростить формулы (34) — (37) можно исходить из следующих соображений (ср. [8]). На основании (13), (21), (27), (31) легко убедиться, что все величины  $\omega_{ij} < 1$ . Для достаточно высоких давлений газа, когда время продолжительности жизни возбужденных молекул  $\tau_k$  уже достаточно мало, можно положить

$$\omega_{21} \ll 1; \quad \omega_{31} \ll 1; \quad \omega_{32} \ll 1. \quad (38)$$

Рассматривая же (32), увидим, что в каждый из членов этого равенства входит по крайней мере одна из величин (38). Поэтому в этом случае

$$\omega \ll 1. \quad (39)$$

На основании тех же соображений

$$\omega_{12}\omega_{21} \ll 1; \quad \omega_{31}\omega_{13} \ll 1; \quad \omega_{23}\omega_{32} \ll 1. \quad (40)$$

Принимая же во внимание (11), (33), положим

$$\mu_{21}(\omega_{12} + \omega_{13}\omega_{32}) \ll 1; \quad \mu_{31}(\omega_{13} + \omega_{12}\omega_{23}) \ll 1; \quad \mu_{32}(\omega_{23} + \omega_{21}\omega_{13}) \ll 1. \quad (41)$$

Следует также учесть, что

$$\varepsilon_{21} < \varepsilon_{31}; \quad \varepsilon_{32} < \varepsilon_{31}, \quad (42)$$

поэтому приближенно можно также считать

$$\omega_{23}\omega_{31} \ll \omega_{21}; \quad \omega_{31}\omega_{12} \ll \omega_{32}. \quad (43)$$

Сделанные допущения (38) — (43) и соотношения (13), (21), (27) — (29), (31), (33), позволяют представить формулы (34) — (37) в следующем упрощенном виде:

$$n_1 = \frac{\delta}{\rho^2} a_{10} e^{-\varepsilon_{10}/kT_e} n_0 \tau_1 i; \quad (44)$$

$$n_2 = \frac{\delta}{\rho^2} a_{20} e^{-\varepsilon_{20}/kT_e} n_0 \tau_2 i \left( 1 + \frac{\delta}{\rho^2} \frac{a_{21} a_{10}}{a_{20}} \tau_1 i \right); \quad (45)$$

$$n_3 = \frac{\delta}{\rho^2} a_{30} e^{-\varepsilon_{30}/kT_e} n_0 \tau_3 i \left( 1 + \frac{\delta}{\rho^2} \frac{a_{31} a_{10} \tau_1 + a_{32} a_{20} \tau_2}{a_{30}} i + \frac{\delta^2}{\rho^4} \frac{a_{32} a_{21} a_{10} \tau_1 \tau_2}{a_{30}} i^2 \right). \quad (46)$$

Раскрывая смысл неравенств (38) — (43), легко убедиться в том, что равенства (44) — (46) верны для неметастабильных возбужденных молекул при давлениях, когда время жизни этих молекул определяется только ударами второго рода. Для случая же, когда, например, возбужденная молекула 1 является метастабильной, (44) — (46) справедливы при условии:

$$\frac{q_{hk}}{q_k} \ll 1; \quad q_k \sim q_{0k}; \quad C_{mn} = C_{0k} = q_{0k} \vartheta n_0 \sqrt{T}. \quad (47)$$

**Влияние силы тока на кинетику электрического окисления азота.**

Используем формулы (44) — (46) для объяснения влияния силы тока на кинетику электрического окисления азота.

Согласно теории энергетического катализа при реакциях в разряде Н. И. Кобозева, С. С. Васильева и Е. Н. Еремина [9] константа скорости электрического окисления азота должна быть пропорциональной скорости столкновений второго рода между электронновозбужденными молекулами азота и молекулами нормальными, в результате которых возникают колебательновозбужденные химически активные молекулы азота и, может быть, кислорода. Заметим, что наинизший уровень электронного возбуждения молекул азота — уровень  $^3\Sigma_1$ , который мы будем обозначать как уровень 1, является метастабильным и имеет энергию возбуждения  $\varepsilon_{10} = 8,2$  э. в. и что имеется ряд уровней молекулы азота с энергиями возбуждения  $\varepsilon_{k0}$  от 8,5 до 14 э. в. [7]. Объединим эти уровни в один неметастабильный уровень 2 и константу скорости окисления азота представим в таком виде:

$$r_0 [\text{моли NO}][\text{см}]^{-1}[\text{час}]^{-1} = r_0^{(1)} + r_0^{(2)}, \quad (48)$$

где  $r_0^{(1)}$  будет означать скорость образования NO в результате столкновений второго рода молекул 1, а  $r_0^{(2)}$  — скорость образования в результате таких же столкновений молекул 2.

В объеме разрядной зоны, приходящейся на 1 см длины этой зоны, в одну секунду происходит  $\rho r^2 C_2 n_2$  соударений второго рода молекул 2. Если результатом каждого такого столкновения является образование  $\psi_2$  молекул NO, в течение часа в указанном объеме возникнет число молей NO, равное:

$$r_0^{(2)} = 0,6 \cdot 10^{-20} \rho r^2 \psi_2 C_2 n_2; \quad C_2 = C_{02} + C_{12}. \quad (49)$$



Концентрация  $n_2$  определится формулой (45), в которую входит время  $\tau_2$ . Если давление не слишком мало, согласно (16), (27), (29), (47) имеем:

$$\tau_2 = \frac{1}{C_2}. \quad (50)$$

В формулу (45) входит также время  $\tau_1$ , которое должно быть вычислено с учетом того, что метастабильные молекулы могут исчезать из зоны разряда не только в результате ударов второго рода, но и в результате процессов диффузии и столкновений с электронами.

Поэтому, согласно (16), (23), (27), (29), (47), напомним:

$$\tau_1 = \frac{1}{C_{01} + \frac{\delta}{\rho^2} (a_1 + a'_1) i + D_1}. \quad (51)$$

Концентрация  $n_0$  может быть представлена так:

$$n_0 = 3,5 \cdot 10^{16} p' = 10^{19} \frac{p}{T}; \quad p' = p \frac{290}{T}, \quad (52)$$

где  $p'$  — давление, соответствующее средней плотности газа в зоне разряда,  $p$  — внешнее давление, под которым горит разряд. Заметим также, что в (45) время  $\tau_1$  входит множителем с величиной  $\frac{1}{\rho^2}$ . Поэтому целесообразно вычислить  $\frac{\tau_1}{\rho^2}$ . Замечая, что для молекул азота, согласно (17) и (24),  $\vartheta \sim 10^{-11}$  и  $\gamma \sim 1,5 \cdot 10^{18}$  и принимая во внимание (23), (47), (51), (52) получим

$$\frac{\tau_1}{\rho^2} = \frac{1}{20 \frac{p \rho^2}{\sqrt{T}} + \delta (a_1 + a'_1) i + 0,145 \frac{p_1 T \sqrt{T}}{p}}. \quad (53)$$

С ростом тока  $i$  величины  $\rho$ ,  $T$  растут. Это позволяет представить (53) в таком виде:

$$\frac{\tau_1}{\rho^2} = \frac{\tau_1^*}{\rho^{*2}} \frac{1}{1 + f(i)}, \quad (54)$$

где  $\tau_1^*$  и  $\rho^*$  будут означать время продолжительности жизни метастабильных молекул и радиус разрядной зоны для начальных значений тока, когда  $i \rightarrow 0$  и когда разряд только что приобретает стабильную форму. Величина же  $f(i)$  будет являться некоторой безразмерной функцией тока.

Из (45), (49), (50), (54) получим

$$r_0^{(2)} = 0,7 \cdot 10^{-3} \delta a_{20} e^{-\frac{\varepsilon_{20}}{kT_e}} \psi_2 p' i \left( 1 + \frac{a_{21} a_{10}}{a_{20}} \frac{\delta \tau_1^*}{\rho^{*2}} \frac{1}{1 + f(i)} \right). \quad (55)$$

Расчет величины  $r_0^{(1)}$  может быть произведен подобным же образом, но с учетом того, что метастабильные молекулы, диффундируя в окружающей разрядную зону газ, могут здесь продолжать испытывать соударения второго рода, создавая дополнительные количества колебательно-возбужденных химически активных молекул. Если в зоне разряда на 1 см длины этой зоны в 1 сек. происходит  $\pi r^2 C_{01} n_1$  соударений второго рода молекул 1 и одновременно диффундирует в окружающую среду  $\pi r^2 D_1 n_1$  таких молекул, каждая из которых в конечном итоге дает  $\psi_1$  молекул NO, можно считать, что такое «последствие» метастабильных молекул в отношении увеличения выхода NO эквивалентно возрастанию их концентраций в зоне разряда до значения:

$$n'_1 = n_1 \left( 1 + \frac{\psi_1 D_1}{\psi_1 C_{01}} \right). \quad (56)$$

Тогда, рассуждая аналогично выводу соотношения (49), с учетом (56) получим:

$$r_0^{(1)} = 0,6 \cdot 10^{-20} \pi p^2 \psi_1 C_{01} n_1' \quad (57)$$

Полагая

$$\tau_1 (\psi_1 C_{01} + \psi_1' D_1) = \frac{\psi_1 C_{01} + \psi_1' D_1}{C_{01} + \frac{\delta}{\rho^2} (a_1 + a_1') i + D_1} = \psi_1^* \quad (58)$$

получим из (44), (51), (56), (57), (58):

$$r_0^{(1)} = 0,7 \cdot 10^{-3} \delta a_{10} e^{-\frac{\varepsilon_{10}}{kT_e}} \psi_1^* p' i. \quad (59)$$

Полагая:

$$a = 0,7 \cdot 10^{-3} \delta \left( \psi_1^* a_{10} e^{-\frac{\varepsilon_{10}}{kT_e}} + \psi_2 a_{20} e^{-\frac{\varepsilon_{20}}{kT_e}} \right) \quad (60)$$

$$b = \frac{\psi_2 a_{21} a_{10} e^{-\frac{\varepsilon_{20}}{kT_e}}}{\psi_1^* a_{10} e^{-\frac{\varepsilon_{10}}{kT_e}} + \psi_2 a_{20} e^{-\frac{\varepsilon_{20}}{kT_e}}} \frac{\delta \tau_1^*}{\rho^{*2}} \quad (61)$$

получим из (48), (55), (59) — (61)

$$r_0 = a p' i \left( 1 + \frac{bi}{1+f(i)} \right). \quad (62)$$

В первом приближении можно считать в этой формуле параметры  $a$ ,  $b$  величинами постоянными и отыскать достаточно простое выражение, которое дало бы возможность представить (62) в виде полной аналитической зависимости константы  $r_0$  от силы тока  $i$ . Так применим (62) для анализа опытов А. Л. Шнейерсон, которые были описаны ранее ([10], стр. 84, табл. 2а). В этих опытах сила тока  $i$  менялась от 0,028 амп до 1,5 амп, внешнее давление было  $p = 250$  мм, вычисленная температура молекул газа менялась от  $T = 750^\circ \text{K}$  до  $T = 2550^\circ \text{K}$  и вычисленная электронная температура менялась мало и в среднем равна  $T_e \sim 11500^\circ \text{K}$ . Наносим найденные значения  $r_0$  на кривую и производя графический анализ этой кривой, найдем, что для рассматриваемых опытов формулу (62) можно представить, напр., в такой форме:

$$r_0 = 0,7 \cdot 10^{-3} p' i \left( 1 + \frac{65i}{1+14i} \right), \quad (63)$$

где  $f(i) = 14i$ . Также можно применить такое выражение:

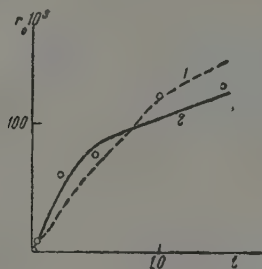
$$r_0 = 0,67 \cdot 10^{-3} p' i \left( 1 + \frac{40i}{1+10i^2} \right), \quad (64)$$

где  $f(i) = 10i^2$ . Расчеты по этим соотношениям дают следующее:

		$i$	0,028	0,054	0,230	0,500	1,0	1,5
		$p$	92	74	44	38	33	27
$r_0 \cdot 10^3$	выч. по (63)		4,1	8,4	32	67	122	150
	» » (64)		3,65	8,3	48,5	84	104	125
	» опыт		2,0	8,7	61	77	120	130

Эти результаты представлены на рис. 1, на котором пунктирной и сплошной линиями изображены данные, вычисленные по (63) и (64). Следует обратить внимание на то, что функциональные зависимости  $r_0$  от  $i$ , изображенные на этом рисунке, весьма сходны с типичными формами кривых изменения интенсивности характеристических спектров разрядов от

силы тока [11, 12, 13]. Так как, согласно (60) и (61), параметры  $a$ ,  $b$  выражены через величины, которые могут быть определены непосредственными физическими измерениями, можно думать, что применение описанных в настоящей работе способов расчета позволит сделать дальнейшие шаги по пути исследования связи между кинетикой реакций в разряде и элементарными процессами, определяющими физические свойства разрядов.



Влияние силы тока  $i$  на константу скорости окисления азота  $k_0$ : 1 — расчет по формуле (63); 2 — расчет по формуле (64)

### Выводы

1. Взаимные переходы возбужденных молекул с одного уровня на другой можно рассматривать как цепной процесс, представляя молекулы, находящиеся на разных уровнях возбуждения, как активные частицы, изменение средних концентраций которых может быть описано при посредстве системы уравнений (1), ранее применявшихся для кинетического анализа цепных реакций [2].

2. Входящие в уравнения (1) кинетические параметры для случая возбуждения молекул в электрических разрядах могут быть вычислены на основании рассмотрения элементарных процессов в разряде.

3. Рассмотрены решения для случая стационарного режима разряда и трех уровней возбуждения молекул. Полученные общие формулы (34) — (37) приведены к упрощенному и легко обозримому виду (44) — (46).

4. На основе указанных соотношений выведена формула (62), выражающая зависимость константы скорости электрического окисления азота от силы тока разряда и показано применение этой формулы.

Московский технологический  
институт легкой промышленности

Поступила  
9.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Васильев. Ж. физ. химии, **26**, 1577, 1952.
2. С. С. Васильев. Ж. физ. химии, **33**, 1100, 1959.
3. С. С. Васильев. Ж. физ. химии, **29**, 2018, 1955.
4. С. С. Васильев. Вестник МГУ, 1950, № 5, стр. 53.
5. Л. А. Сена. Столкновения электронов и ионов с атомами газа. ОГИЗ. Ленинград — Москва, 1958.
6. А. Энгель и Шейнбек. Физика и техника электрического разряда в газах. ОНТИ НКТП СССР, Москва — Ленинград, **1**, 1935; **II**, 1936.
7. С. С. Васильев. Ж. физ. химии, **24**, 1107, 1950.
8. Н. А. Прилежаева. Изв. высш. уч. заведений. Физика, 1958, № 3, 3.
9. Н. И. Кобозев, С. С. Васильев и Е. Н. Еремин. Ж. физ. химии, **10**, 543, 1937.
10. С. С. Васильев. Вестник МГУ, 1947, № 1, 63.
11. Е. Н. Еремин, К. С. Богомолов, Н. И. Кобозев и С. С. Васильев. Ж. физ. химии, **11**, 33, 1938.
12. В. Фабрикант. Жур. эксп. и теор. физ., **8**, 549, 1938. Докл. Акад. наук СССР, **15**, 452, 1937.
13. Melville. Trans. Farad. Soc., **32**, 1525, 1936.

CALCULATION OF THE CONCENTRATION OF EXCITED MOLECULES IN THE  
ZONE OF STATIONARY ELECTRICAL DISCHARGES*S. S. Vasil'ev (Moscow)*

## S u m m a r y

The mutual transitions of excited molecules from one level to another may be regarded as a chain process, the molecules at various excited levels being conceived of as active particles, the change in mean concentration of which may be described by the system of equations (1), (4) used earlier for kinetic analysis of chain reactions [2]. The kinetic parameters in equation (4) for the case of excited molecules in the electrical discharge may be calculated on the basis of the elementary processes taking place in the discharge. Solutions have been discussed for the case of the steady state condition of discharge and three excitation levels of the molecules. The generalized formulas obtained (34) — (37) have been reduced to the simplified easily perceived form (44) — (46). It has been shown that the simplified relations may be used for the quantitative interpretation of kinetic experiments on the electrical oxidation of nitrogen for various strengths of the discharge current.

---



## ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛОВ ТИТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*М. С. Ерофеева, Н. Л. Лукиных и С. М. Ария*

Закономерности изменения с составом целого ряда свойств в системах металл — кислород, в которых имеются соединения переменного состава, дают основания полагать, что некоторые окислы переменного состава характеризуются субмикронеоднородным строением их решеток [1]. Эта субмикронеоднородность сводится к скоплению разновалентных атомов металла, а не к статистически беспорядочному размещению их в решетке.

Так, например, ряд свойств веществ, лежащих в пределах богатой кислородом части области гомогенности закиси титана ( $\text{TiO}_{1,00}$  —  $\text{TiO}_{1,20}$ ) [2—4], согласуется с представлением о том, что они представляют собой решетку  $\text{TiO}_{1,00}$ , в которую вкраплены статистически беспорядочно расположенные субмикроскопические включения состава  $\text{TiO}_{1,50}$  ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ). Ввиду малых (субмикроскопических) размеров этих включений вся субмикронеоднородная система ведет себя как одна фаза.

Если рассмотренное выше предположение соответствует действительности, то и теплоемкость веществ, лежащих в пределах богатой кислородом части области гомогенности закиси титана, должна быть практически равна теплоемкости смеси  $\text{TiO}_{1,00}$  и  $\text{TiO}_{1,50}$  ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) того же брутто-состава.

Задачей настоящей работы и являлось выяснение формы зависимости средней теплоемкости окислов титана от состава при повышенных температурах.

### Экспериментальная часть

Окислы титана готовились путем прокалывания тщательно растертых и спрессованных смесей гидрида титана и двуокиси титана в высоком вакууме, при  $1300^\circ$ . Состав полученных препаратов устанавливался путем определения увеличения веса при окислении в токе влажного кислорода при  $1000$ — $1100^\circ$  до двуокиси титана. Рентгенограммы препаратов состава  $\text{TiO}_{1,00}$  —  $\text{TiO}_{1,20}$  показали наличие только линий, присущих закиси титана (решетка типа NaCl), рентгенограммы препарата состава  $\text{TiO}_{1,50}$  — наличие линий  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (решетка типа  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Препарат состава  $\text{TiO}_{1,67}$  давал дифракционную картину, отличную от таковой для смеси  $\text{TiO}_{1,50}$  и  $\text{TiO}_{2,00}$ .

Для определения теплосодержания использовалась установка, подобная описанной в работе [5]. Навеска препарата находилась в откаченной и запаянной кварцевой ампуле. Последняя подвешивалась на тонкой платиновой проволоке в вертикально установленной трубчатой печи. Для выравнивания температуры в зоне нахождения ампулы в канал печи был помещен блок, изготовленный из нержавеющей стали. Температура блока измерялась платина-платинородиевой термонпарой (при помощи потенциометра ППТИ).

После достаточно длительного выдерживания ампулы при избранной в опыте температуре она сбрасывалась при помощи специального устройства в канал медного блока весом 30 кг. На дне канала падала платиновая сетка. Медный блок помещался в оболочку, погруженную в водяной термостат, температура которого поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,005^\circ$ . Исключая момент сбрасывания ампулы, медный блок был защищен от излучения печи заслонкой. Канал закрывался тонкой медной пластиной с криволинейной узкой прорезью для прохождения платиновой нити, на которой висела ампула.

Наружная поверхность блока и пластина были покрыты блестящим слоем никеля. Поверхность канала, в который сбрасывалась нагретая ампула с образцом, была позолочена.

Изменение температуры блока определялось посредством термистора ММТ-4, впаянного при помощи легкоплавкого сплава в отверстие, высверленное в блоке.

Сопротивление термистора измерялось мостом Уитстона с точностью до 0,02  $\Omega$ . Сопротивление термистора при 18° составляло 8680  $\Omega$ . Температурный коэффициент сопротивления его был близок к 3,2% (280  $\Omega$  на 1°).

Расчетная точность измерения изменения температуры составляла 0,00007°. Блок был снабжен нагревателем, выполненным из манганина. Энергия, выделяющаяся в нагревателе, определялась путем потенциометрического измерения силы тока в нем и падения напряжения на его концах. Калибровка проводилась в том же интервале сопротивления термистора, в котором проводились опыты. Тепловое значение калориметра было найдено равным 10,63+0,06 кал/°. Как обычно в калориметрии, одна калория принималась соответствующей 4,1840 абс. джоулей. Изменение температуры блока в ходе опыта не превышало 0,5°. Для уменьшения теплообмена калориметрическая оболочка заполнялась двуокисью углерода.

Поправка на теплообмен не превышала 0,5% от общего изменения температуры блока.

Для проверки установки было измерено теплосодержание  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученные результаты находятся в удовлетворительном соответствии с литературными данными [6, 7] (рис. 1).

Теплосодержание окислов титана определялось при температурах до 809°. Расхождения между отдельными опытами (выполненными с разными ампулами и разными навесками), как правило, не превышали 1%.

Для измерений мы вынуждены были использовать кварцевые ампулы.

Ампулы изготовлялись возможно более тонкостенными. Их вес был близок к 2 г. Навеска исследуемого вещества колебалась в интервале 6—8 г. Теплосодержание кварцевого стекла определялось для тех же самых температурных интервалов, в которых проводились опыты с окислами титана и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Теплосодержание ампулы составляло приблизительно 1/3 от теплосодержания препарата.

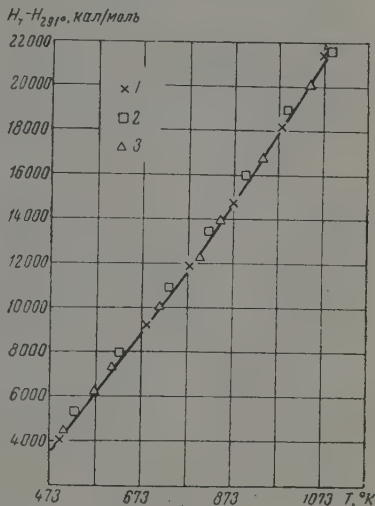


Рис. 1. Зависимость теплосодержания  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от температуры: 1 — по нашим данным; 2 — по данным [6]; 3 — по данным [7]

Зависимость теплосодержания окислов титана от состава и температуры изображена на рис. 2. Для большинства препаратов после проведения измерений при 809° были повторены измерения при 220 или 412°. Для препаратов состава TiO<sub>1,00</sub> — TiO<sub>2,00</sub> эти повторные измерения дали те же самые результаты, что и измерения, выполненные до проведения опытов при 604 и 809°. Это указывает на отсутствие каких-либо необратимых изменений в препаратах в ходе отжига при 809°, сказывающихся на величине их средней теплоемкости.

Из рис. 2 явствует, что средняя теплоемкость веществ, состав которых заключен в пределах богатой кислородом части области гомогенности закиси титана (TiO<sub>1,00</sub> — TiO<sub>1,20</sub>), практически совпадает со средней теплоемкостью смеси TiO<sub>1,00</sub> и TiO<sub>1,50</sub> того же брутто-состава.

Прежде всего отметим, что это не является просто результатом того, что в решетках TiO<sub>1,00</sub> — TiO<sub>1,20</sub> сосуществуют атомы титана в тех же самых валентных состояниях, формой существования каждого из которых в отдельности являются TiO<sub>1,00</sub> и TiO<sub>1,50</sub>.

Действительно, средняя теплоемкость TiO<sub>1,67</sub> (Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>), в решетке которого сосуществуют атомы титана, находящиеся, очевидно, в трех- и четырехвалентном состоянии, т. е. в тех же самых валентных состояниях, формой существования каждого из которых в отдельности являются Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, отличается от средней теплоемкости смеси этих стехиометрических соединений того же брутто-состава (рис. 2).

То же самое соблюдается и в случае окислов железа: средняя теплоем-

кость  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  заметно отличается от средней теплоемкости смеси  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  того же брутто-состава (рис. 3).

Это отсутствие аддитивности теплоемкости представляется вполне естественным, так как последняя несомненно относится к числу структурно-чувствительных свойств тела. Атомы  $\text{Ti}^{\text{III}}$  и  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  (или  $\text{Fe}^{\text{II}}$  и  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) находятся в решетке  $\text{TiO}_{1,67}$  (или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) в иных структурных условиях, чем те, в которых они находятся в решетках  $\text{TiO}_{1,50}$  и  $\text{TiO}_{2,00}$  (соответственно  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), а следовательно, они должны иметь иные частоты колебаний, чем в решетках  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_{2,00}$  (или  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и со-

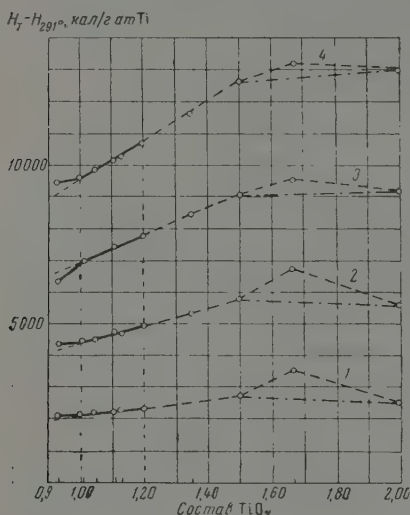


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость теплоемкости окислов титана от их состава: 1 — при 493°, 2 — при 685°; 3 — при 877° и 4 — при 1082° К. Пунктирными линиями показаны границы области гомогенности закиси титана

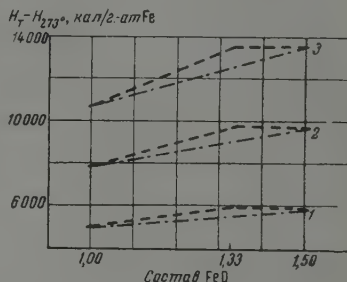


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость теплоемкости окислов железа от состава окислов по данным [7]: 1 — при 673°; 2 — при 873° и 3 — при 1073° К

ответственно, средняя теплоемкость  $\text{TiO}_{1,67}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) не может аддитивно складываться из величин средних теплоемкостей  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  (или  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Таким образом, теплоемкость является достаточно структурно-чувствительным свойством, и равенство теплоемкости  $\text{TiO}_{1,00}$  —  $\text{TiO}_{1,20}$  теплоемкости смеси  $\text{TiO}_{1,00}$  и  $\text{TiO}_{1,50}$  является результатом некоторой особенности химического строения веществ, лежащих в пределах богатой кислородом части области гомогенности закиси титана.

Если бы разновалентные атомы титана  $\text{Ti}^{\text{II}}$  и  $\text{Ti}^{\text{III}}$  в решетке закиси титана были бы распределены в ней статистически беспорядочно, то они находились бы в структурных условиях, отличных от тех, в которых они находятся в решетках  $\text{TiO}_{1,00}$  и  $\text{TiO}_{1,50}$ , следовательно, имели бы, вероятно, другие частоты колебаний, чем в  $\text{TiO}_{1,00}$  и  $\text{TiO}_{1,50}$ , а соответственно, средняя теплоемкость  $\text{TiO}_{1,00}$  —  $\text{TiO}_{1,20}$  не складывалась бы аддитивно из средних теплоемкостей  $\text{TiO}_{1,00}$  и  $\text{TiO}_{1,50}$ . Наоборот, эта аддитивность согласуется с представлением об обособленном существовании атомов двух- и трехвалентного титана в решетках веществ, лежащих в пределах богатой кислородом части области гомогенности закиси титана. Действительно, если в решетках последних имеются субмикроскопические области сосредоточения атомов трехвалентного титана, то последние, а также связанные с ними атомы кислорода, находятся в том же окружении, что и в решетке  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , и должны поэтому приносить в величину теплоемкости закиси титана,  $\text{TiO}_{1+x}$ , вклад, практически равный теплоемкости соответствующего

количества  $Ti_2O_3$ . То же самое, естественно, относится и к двухвалентному титану. Вопрос о числе атомов  $Ti^{III}$ , образующих скопления последних, остается пока открытым. Этот вопрос мы подробно рассмотрим в отдельной работе. Представляется уместным подчеркнуть, что, отмечая безусловно интересный факт аддитивного сложения теплоемкости  $TiO_{1,00} - TiO_{1,20}$  из теплоемкостей  $TiO_{1,00}$  и  $TiO_{1,50}$ , мы констатируем соответствие его представлению о субмикронеоднородном строении решеток веществ, лежащих в пределах богатой кислородом части области гомогенности закиси титана, но не рассматриваем, вместе с тем, этот факт как доказательство субмикронеоднородного строения  $TiO_{1+x}$ .

В заключение отметим, что форма зависимости средней теплоемкости закиси титана от состава в точке стехиометрического состава ( $TiO_{1,00}$ ) изменяется (рис. 2). Аналогичная картина наблюдается и для зависимости энтальпии образования [2] и  $g$ -формульных объемов [3] закиси титана от состава.

### Выводы

1. Средняя теплоемкость веществ, лежащих в пределах богатой кислородом части области гомогенности закиси титана ( $TiO_{1,00} - TiO_{1,20}$ ), в интервале  $291-1082^\circ K$  практически совпадает со средней теплоемкостью смесей  $TiO_{1,00}$  и  $TiO_{1,50}$  того же брутто-состава. Этот факт находится в соответствии с предположением об обособленности разновалентных атомов титана в решетке закиси титана.

2. Форма зависимости средней теплоемкости закиси титана от состава в пределах ее области гомогенности изменяется в точке стехиометрического состава.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила  
13.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Ария, М. П. Морозова, Ж. общ. химии, 28, 2617, 1958.
2. М. П. Морозова, Э. Вольф, С. М. Ария, Ж. неорг. химии, 2, 13, 1957.
3. М. П. Морозова, Э. Вольф, Т. Балова, Вестн. ЛГУ, № 4, 79, 1959.
4. С. М. Ария, Н. И. Богданова, Ж. физики твердого тела, 1, 1022, 1959.
5. J. C. Southard, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3112, 1941.
6. К. З. Гомельский, Ж. физ. химии, 32, 1859, 1958.
7. Термодинамические константы неорганических веществ. Справочник под редакцией Э. В. Бричке и А. В. Капустинского. Изд-во АН СССР, Москва — Ленинград, 1949.

### HEAT CONTENTS OF SOME TITANIUM OXIDES AT HIGH TEMPERATURES

*M. S. Erofeeva, N. L. Lukinykh and S. M. Ariya (Leningrad)*

### Summary

The mean heat content of titanous oxide lying in the oxygen enriched part ( $TiO_{1,00} - TiO_{1,20}$ ) of the region of homogeneity practically coincided in the temperature range  $291-1082^\circ K$  with the mean heat content of mixtures of  $TiO_{1,00}$  and  $TiO_{1,50}$  of the same gross composition. This is in agreement with the assumption as to the segregation of different-valency atoms in the titanous oxide lattice. The shape of the mean heat content-composition relation of titanous oxide within the limits of its region of homogeneity changes at the point of the stoichiometric composition.



## СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИВИНИЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ *n*-БУТИЛЕНА

*В. А. Колобихин и И. Я. Тюреев*

Каталитическое дегидрирование *n*-бутилена до дивинила, ранее изучавшееся в работах [1—8], обычно проводится в присутствии водяного пара при 580—630°. В этих условиях наряду с дивинилом в результате побочных реакций образуются  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , тяжелые углеводороды,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , а на катализаторе отлагается «уголь».

Из этого перечня продуктов следует, что все побочные реакции можно разделить на две группы: реакции распада и полимеризации  $\text{C}_4\text{H}_8$  и  $\text{C}_4\text{H}_6$  и реакция водяного пара, в результате которой образуются  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ .

### Экспериментальная часть

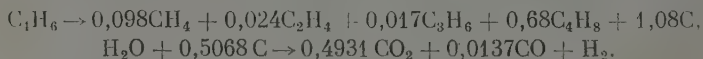
**Методика.** Скорость реакций превращения дивинила на промышленном катализаторе изучалась в проточной установке с кварцевым реактором диаметром 20 мм, помещенном в электропечь обычного типа. Катализатор с размером частиц 2—2,5 мм в количестве 10 мм помещался в зоне температурного плато печи. Температура в слое катализатора измерялась хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в кварцевый карман в середине слоя. Колебание температуры в опыте не превышало  $\pm 2-3^\circ$ . В большинстве опытов использовался дивинил состава:  $\text{C}_4\text{H}_6$ —84,7; *n*- $\text{C}_4\text{H}_8$ —14,7; легкие углеводороды 0,6 объемн.%. Ряд опытов был сделан на дивиниле с чистотой выше 91%, различий в результатах не отмечено.

Разбавление паров дивинила парами воды регулировалось температурой водяного испарителя и контролировалось по собранному конденсату. Анализ полученного контактного газа производился хроматермографическим методом по несколько видоизмененной методике [9]. Окись углерода и углекислый газ определялись по известным методикам (аммиачным раствором полухлористой меди и раствором  $\text{KOH}$ ).

Полученные при разных условиях опытные данные приведены в табл. 1. Из табличных данных следует, что при превращении дивинила на катализаторе в присутствии водяного пара образуются  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и «уголь». Определить состав фракции  $\text{C}_3$  из-за небольшого ее содержания не удалось, и эта фракция была принята за пропилен. Кроме того, в незначительном количестве, по-видимому, образовывались и высшие углеводороды, но в балансах продуктов реакции они не учитывались.

Образование  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  за счет реакции водяного пара с «углем» было подтверждено тем, что в опытах по разложению дивинила на кварцевой насадке в присутствии водяного пара  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в продуктах реакции содержались в незначительном количестве, а «уголь» практически не образовывался.

Итак, если принять, что при превращении дивинила на катализаторе в присутствии водяного пара образуются  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  и «уголь», а  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  получаются в результате взаимодействия «угля» с водяным паром, то из балансов полученных продуктов следует, что эти реакции по усредненным данным могут быть выражены суммарными уравнениями:



Таким образом основными реакциями превращения дивинила является гидрирование и распад до «угля». Для описания скорости этой реакции

Таблица 1

Состав газа, получаемого при превращении дивинила на катализаторе для дегидрирования *n*-бутYLENA

Условия опыта		Объемная скорость $n$ , л/л/час	Состав контактного газа, объемн. %										Конверсия за проход, %
Температура, °C	Разбавление, моль/моль		CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Фракция C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	
560	1:10	400	10,8	0,2	17,5	1,3	0,5	0,0	0,0	0,0	31,1	38,8	45,9
		800	6,2	0,2	11,2	0,7	0,4	0,0	0,2	0,0	25,0	56,3	25,6
		1500	5,4	0,3	8,1	0,4	0,1	0,0	0,2	0,0	20,3	65,5	16,7
	1:20	3000	2,3	0,2	Σ6,9		0,1	0,0	0,1	0,0	17,9	72,7	10,0
		400	9,9	0,2	22,4	1,2	0,4	0,0	0,2	0,0	25,5	40,4	38,0
		800	6,9	0,2	11,1	0,7	0,1	0,0	0,6	0,0	21,7	58,9	20,7
	1:30	1500	4,2	0,2	Σ9,9		0,3	0,0	0,5	0,0	17,9	67,2	12,0
		3000	4,6	0,2	5,3	0,2	0,0	0,0	0,6	0,0	15,9	73,4	9,8
	1:30	400	10,2	0,0	19,7	1,3	0,5	0,0	0,5	0,0	24,0	43,8	30,8
		800	7,0	0,2	13,8	0,7	0,1	0,0	0,0	0,0	19,7	58,7	15,6
		1500	5,3	0,4	10,9	0,9	0,6	0,0	0,5	0,0	16,7	65,1	10,9
	3000		2,7	0,2	6,9	0,2	0,0	0,0	0,3	0,0	15,7	74,2	7,1
580	1:10	400	13,4	0,2	24,5	2,1	0,8	0,0	0,7	0,0	28,4	30,1	51,3
		800	9,6	0,4	15,7	1,3	0,2	0,0	0,8	0,0	23,9	48,5	29,6
		1500	6,2	0,2	Σ14,2		0,1	0,0	0,0	0,0	19,6	59,9	18,1
	1:20	3000	4,6	0,2	8,7	0,2	0,1	0,0	0,2	0,0	17,3	68,9	12,2
		400	16,3	0,2	32,9	3,3	0,7	0,0	1,0	0,0	20,8	25,0	46,9
		800	12,0	0,2	26,5	1,9	0,8	0,0	0,4	0,0	18,4	40,0	29,8
	1:30	1500	8,3	0,2	20,2	0,9	0,4	0,0	0,6	0,0	15,6	54,0	14,8
		3000	3,8	0,2	Σ8,25			0,0	1,1	0,0	17,9	69,0	21,1
	1:30	400	15,8	0,6	37,2	3,8	0,8	0,0	0,7	0,0	16,9	24,8	42,0
		800	12,4	0,2	26,7	2,0	0,5	0,0	0,8	0,0	16,8	40,8	26,2
		1500	6,7	0,4	21,7	1,1	0,6	0,0	0,6	0,0	15,0	54,3	12,0
	3000		9,8	0,6	Σ19,9		0,0	0,0	0,0	0,0	12,4	57,9	11,1
600	1:10	400	16,6	0,4	38,1	4,5	1,0	0,0	1,4	0,0	19,5	18,9	57,0
		800	15,1	0,6	31,8	2,7	0,7	0,0	1,1	0,0	17,0	31,6	42,5
		1500	8,2	0,8	21,5	1,2	0,4	0,0	0,6	0,0	14,5	53,6	18,5
	1:20	3000	3,3	0,6	13,6	0,7	0,4	0,0	0,0	0,0	15,0	67,0	15,4
		400	19,6	0,4	Σ50,5		0,7	0,0	0,7	0,0	13,4	15,1	52,0
		800	15,7	0,2	Σ39,2		0,7	0,0	1,0	0,0	14,6	28,8	34,8
	1:30	1500	12,4	0,2	21,9	1,2	0,5	0,0	0,7	0,0	14,8	48,5	20,0
		3000	5,6	0,4	Σ16,8		0,5	0,0	0,6	0,0	13,6	62,9	13,9
	1:30	400	18,1	0,6	44,4	3,7	0,7	0,0	0,9	0,0	13,5	18,7	45,3
		800	13,3	0,4	40,6	2,3	0,5	0,0	1,0	0,0	10,9	31,4	28,4
		1500	12,2	0,4	Σ30,2		0,2	0,0	0,4	0,0	11,2	45,8	17,1
	3000		11,2	0,2	Σ22,8		0,2	0,0	0,0	0,0	11,1	54,7	10,3

было использовано уравнение (1):

$$r = \frac{k p_{C_2H_4}}{(1 + k_{C_2H_4} p_{C_2H_4} + k_{H_2} p_{H_2})^2}, \quad (1)$$

коэффициенты которого были определены следующим образом. При бесконечно большой скорости подачи дивинила (т. е. при конверсии, при приближающейся к нулю)  $p_{H_2} \rightarrow 0$ , и начальная скорость

$$r_0 = \frac{k p_{C_2H_4}}{(1 + k_{C_2H_4} p_{C_2H_4})^2}. \quad (2)$$

Путем небольших преобразований уравнение (2) превращается в следующее линейное уравнение:

$$\frac{1}{\sqrt{k}} + \frac{k_{C_4H_8} P_{C_4H_8}}{\sqrt{k}} = \sqrt{\frac{P_{C_4H_8}}{r_0}}. \quad (3)$$

Если обозначить через  $F$  скорость подачи дивинила в г-моль/час, через  $dx$  — превращение дивинила в долях в зоне с количеством катализатора

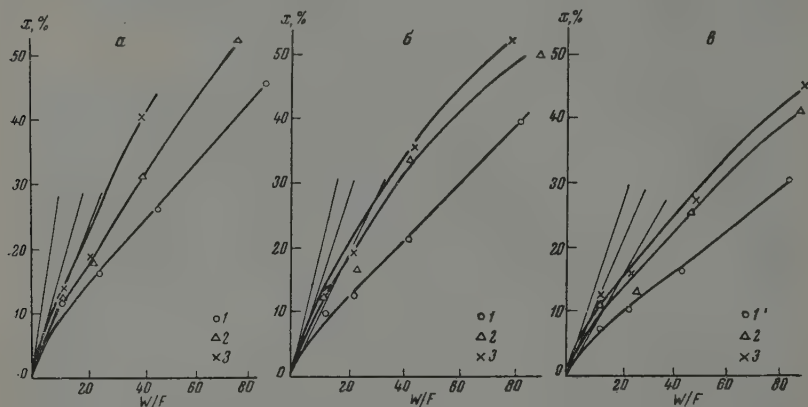


Рис. 1. Глубина превращения дивинила в присутствии водяного пара на катализаторе для дегидрирования  $n$ -бутилена: 1 —  $560^\circ$ ; 2 —  $580^\circ$ ; 3 —  $600^\circ$ . а — разбавление 1 : 10; б — разбавление 1 : 20; в — разбавление 1 : 30

$dW$ , то из условия материального баланса

$$r \cdot dW = dx F \text{ или } r = \frac{dx}{d\left(\frac{W}{F}\right)},$$

т. е. скорость реакции численно равна тангенсу угла наклона касательной к кривой превращения дивинила, построенной в координатах  $W/F - x$ .

Начальные скорости  $r_0$  найдены по тангенсу угла наклона касательной в начале координат (рис. 1).

Константы  $k$  и  $k_{C_4H_8}$  определены графическим построением прямой по уравнению (1) в координатах

$$\sqrt{P_{C_4H_8}/r_0} - P_{C_4H_8}.$$

Зависимость найденных констант скорости  $k$  и адсорбционного равновесия дивинила  $k_{C_4H_8}$  приведена на рис. 3, из которого найдено, что

$$\lg k = -\frac{4050}{4,575 T} + 0,976$$

$$\lg k_{C_4H_8} = -\frac{20600}{4,575 T} - 4,323.$$

Подстановкой значений этих констант в уравнение (1) были рассчитаны величины констант адсорбционного равновесия водорода, и найдена следующая температурная зависимость:

$$\lg k_{H_2} = \frac{44900}{4,575 T} - 9,77.$$

Уравнение (1) с найденными константами справедливо при длительности опыта 60 мин. Из опытных данных, представленных на рис. 4, следует,

что глубина превращения дивинила уменьшается с увеличением длительности опыта. Было найдено, что кривые, представленные на рис. 4, лучше всего описываются уравнением:

$$x = x_0 e^{-A\tau^n},$$

где  $x$  — глубина превращения при длительности  $\tau$  мин.,  $x_0$  — начальная глубина превращения, т. е. превращение при  $\tau \rightarrow 0$ ,  $A$  и  $n$  — коэффициенты.

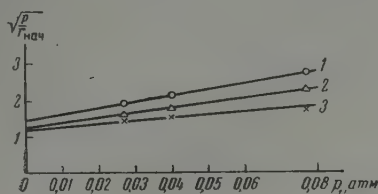


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость начальной скорости превращения дивинила по уравнению (3); 1 — 560°; 2 — 580°; 3 — 600°

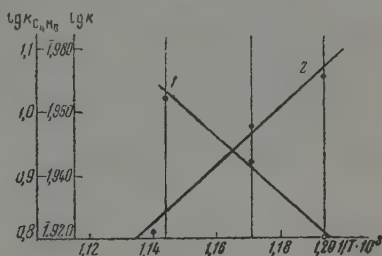


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости: 1 — константы скорости  $K$  и 2 — константы адсорбционного равновесия дивинила  $K_{C_4H_6}$ .

Из соответствующих графических построений определено, что в наших условиях для всех случаев:

$$A = 0,0361, \text{ а } n = 0,59.$$

Итак, скорость падения активности катализатора относительно реакции превращения дивинила в зависимости от длительности цикла выражается уравнением:

$$x = x_0 e^{-0,0361 \tau^{0,59}},$$

где значения  $x_0$  равны 0,76, при 560°, 0,82 при 580° и 0,91 при 600°.

Анализ полученного уравнения указывает на то, что основной причиной

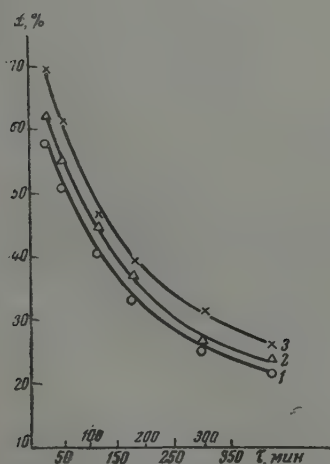


Рис. 4. Изменения глубины превращения дивинила с увеличением длительности опыта: 1 — 560°; 2 — 580° и 3 — 600°

снижения активности катализатора является углеотложение. В самом деле, из уравнения видно, что снижение активности пропорционально показателю степени  $A\tau^n$ , а ранее одним из нас было найдено, что скорость углеотложения при дегидрировании  $n$ -бутана [10] и пропана [11] как раз и определялась уравнением  $s = A\tau^n$ , где  $s$  — количество отложившегося угля в процентах от веса катализатора.

Для исследования скорости реакции водяного пара были построены графические зависимости конверсии «угля» от количества отложившегося «уг-



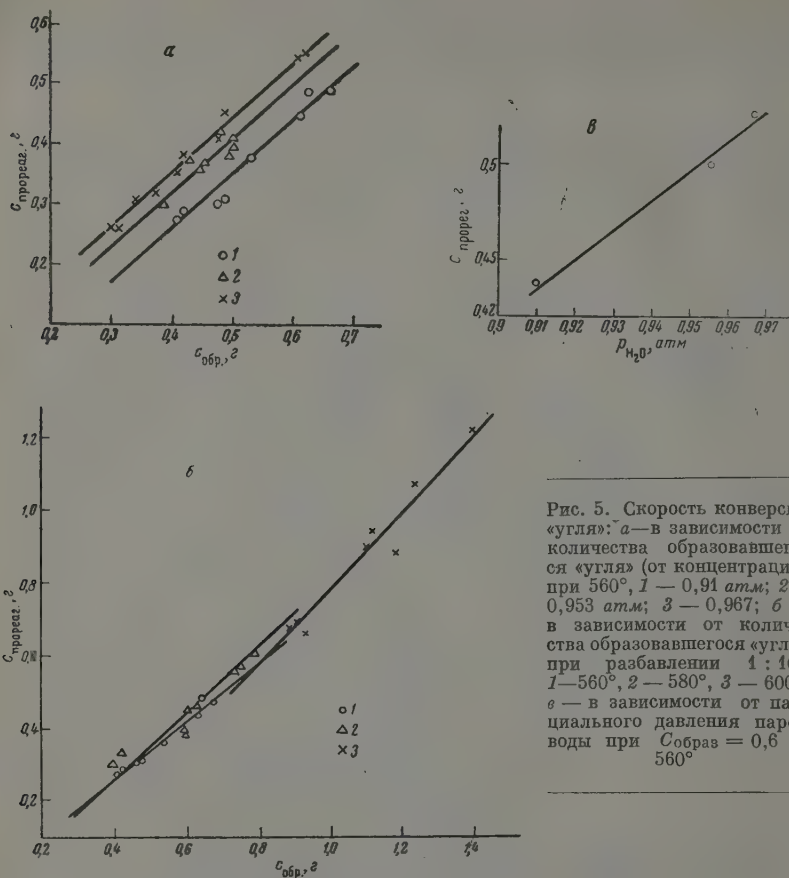


Рис. 5. Скорость конверсии «угля»: а — в зависимости от количества образовавшегося «угля» (от концентрации) при  $560^\circ$ , 1 — 0,91 атм; 2 — 0,953 атм; 3 — 0,967; б — в зависимости от количества образовавшегося «угля» при разбавлении 1:10: 1 —  $560^\circ$ , 2 —  $580^\circ$ , 3 —  $600^\circ$ ; в — в зависимости от парциального давления паров воды при  $C_{\text{образ}} = 0,6$  и  $560^\circ$

ля» и от парциального давления водяного пара (рис. 5). Из этих данных следует, что скорость реакции водяного пара с «углем» является линейной функцией от количества образовавшегося «угля» и от парциального давления  $\text{H}_2\text{O}$ , т. е. скорость этой реакции формально может быть выражена уравнением

$$C_{\text{прореаг.}} = k C_{\text{образ.}} a P_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Таблица 2  
Конверсия «угля», отлагающегося на катализаторе при превращении дивинила (усредненные данные при длительности опыта 60 мин.)

Разбавление водяным паром по объему	Температура, $^\circ\text{C}$		
	560	580	600
1:10	0,69	0,76	0,80
1:20	0,83	0,85	0,90
1:30	0,86	0,91	0,93

Константа скорости по этому уравнению не резко изменяется с температурой ( $E = 9600$  кал/моль, а по литературным данным [11],  $E = 33\,000$  кал/моль). Все это указывает на то, что реакция водяного пара с «углем» в исследованных нами условиях протекает в диффузионной области.

Глубина конверсии отложившегося «угля» является очень важной характеристикой катализатора, поскольку она определяет возможную дли-

тельность цикла дегидрирования, т. е. характеризует степень саморегенируемости катализатора. Глубина саморегенируемости катализатора характеризуется данными, приведенными в табл. 2.

### Выводы

1. Исследована скорость реакции превращения дивинила в присутствии водяного пара на катализаторе для дегидрирования бутилена.
2. Найдено, что основными реакциями превращения дивинила в этих условиях является его гидрирование в бутилен и образование «угля». Показано, что большая часть образующегося «угля» взаимодействует с водяным паром. Составлены суммарные уравнения реакции превращения дивинила и водяного пара.
3. Определены константы кинетического уравнения суммарного превращения дивинила. Найдено уравнение скорости снижения активности катализатора в цикле.
4. Получены данные по скорости взаимодействия водяного пара с «углем», т. е. по скорости саморегенируемости катализатора.

Поступила  
13.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Beckberger, K. M. Watson, Chem. Engng Progr., 44, 3, 229, 1948.
2. J. C. Reidel, Oil a. Gas J., 55, 48, 87, 1957.
3. В. Г. Моор, Н. В. Стригалева, А. В. Фрост, Ж. общ. химии, 5, 818, 1935.
4. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова, Е. И. Попов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 3, 270, 1957.
5. R. W. Blue, V. C. F. Holm, R. B. Regier, E. Fast, L. F. Neekelsberg, Industr. Engng Chem., 44, 2710, 1952.
6. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, часть 1. Реакция между газообразными и твердыми фазами, Металлургияздат, Свердловск — Москва, 1950.
7. П. Н. Галущко, Химия и технология топлива и масел, 3, 56, 1958.
8. Г. М. Жаброва, Б. М. Каденци, Проблемы кинетики и катализа, 9, 187, 1957.
9. В. А. Колобихин, Заводск. лаборатория, 2, 154, 1959.
10. И. Я. Тюрчев, А. Н. Бушин, Р. К. Михайлов, Е. А. Сарычева, Ж. физ. химии, 31, 93, 1957.
11. И. Я. Тюрчев, Т. Н. Мухина, В. Б. Павлова, Г. М. Коляскина, Химия и технология топлив и масел, 1, 29, 1958.

### RATE OF DIVINYL CONVERSION ON A N-BUTYLENE DEHYDROGENATION CATALYST

V. A. Kolobikhin and I. Ya. Tyuryaev (Yaroslavl)

### Summary

The rate of divinyl conversion on a n-butylene dehydrogenation catalyst in the presence of water vapor has been investigated. The principal reactions of divinyl are its hydrogenation to butylene and the formation of «carbon». The over-all equations of  $C_4H_6$  conversion and reaction of water vapor with «carbon» have been established. The constants of the kinetic equation for the divinyl reaction have been determined and an equation has been derived for the fall in catalyst activity in the cycle.

## КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

## VI. МОНОАЛКИЛАМИНЫ

М. Х. Карпетянц и Чэн Гуанг-юе

1. Закономерностям между точкой кипения, давлением пара и другими физико-химическими свойствами чистых веществ посвящено очень много исследований. Достаточно сказать, что в них было рекомендовано несколько сот уравнений. Последние можно разбить на три группы. К одной относятся закономерности между нормальной точкой кипения  $t_{н.т.к.}$  и другими свойствами; другая группа объединяет уравнения, посвященные температурной зависимости давления насыщенного пара; в третью входят методы сравнительного расчета этих свойств\*.

Первые соотношения отвечают одной точке на  $P - T$ -кривой. Их можно разделить на четыре подгруппы: зависимости, в которых разница в температурах кипения соседних гомологов выражена как функция какого-либо другого свойства; соотношения, связывающие точку кипения с молекулярным весом или с числом атомов углерода в гомологическом ряду; уравнения, связывающие  $t_{н.т.к.}$  с другим свойством (например с критической температурой, паравором, вязкостью, показателем преломления и т. д.); зависимости между  $t_{н.т.к.}$  и структурой веществ (последние, естественно, являются наиболее интересными). К самым точным из этих соотношений относятся уравнения, рекомендованные в [3] и [4].

Уравнения второй группы выражают всю  $P - T$ -кривую или часть ее в явном виде. Их также можно разбить на несколько подгрупп: уравнение Клапейрона — Клаузиуса [5, 6] и его варианты; соотношения, являющиеся уточнением уравнения [7]

$$\lg P = a - \frac{b}{T}, \quad (1)$$

дополнительный член в котором является степенью  $T$ , или  $1/T$ , или же другой функцией  $T$  (в качестве примера укажем на зависимости, рекомендованные в [8] и [9]); уравнение Антуана [10]

$$\lg P = a_1 - \frac{b_1}{c_1 + t} \quad (2)$$

и его уточнения; уравнения, выражающие  $P$  или  $f(P)$  как степенную функцию  $T$  (например, описанные в [11] и [12]); зависимости, содержащие критические (приведенные) параметры, например, уравнения, предложенные в [13] и [14]. Включение данного уравнения в ту или иную подгруппу в некоторых случаях не является бесспорным, однако попытка классификации полезна сама по себе.

В уравнениях третьего типа температурная зависимость давления пара представлена в неявном виде; в них сопоставлены  $P - T$ -кривые для двух (нескольких) веществ. К этим соотношениям относятся уравнения, описанные в [15–18] и являющиеся частными примерами одного из методов сравнительного расчета (см., например, [19]).

Уравнения, предложенные сравнительно давно, как правило, являются простыми по форме и употреблению, но не дают высокой точности; уравнения, рекомендованные в последние годы, обычно достаточно точны, но не всегда удобны, так как нередко содержат много констант. Все они, за очень немногими исключениями, являются интерполяционными, причем каждое из них обычно используется в отдельности.

Если учесть, что уравнения должны быть по возможности точными и простыми, содержать небольшое число эмпирических констант\*\*, быть удобными для вычисления не только  $P - T$ -зависимости, но и некоторых других величин; наконец, если признать во внимание желательность располагать методом, позволяющим осуществлять не только интерполяцию, но и экстраполяцию, то на основании анализа способов расчета, описанных в литературе, можно заключить, что трудно найти одну зависимость.

\* Сводки и обзор этих уравнений приведены в [1] и [2].

\*\* Не только для облегчения вычислений, но и для возможности применения уравнений в тех случаях, когда располагают лишь небольшим числом исходных данных.

отвечающую всем условиям. Это и являлось причиной, побудившей нас предложить так называемый комбинированный метод расчета температурной зависимости давления насыщенного пара.

Этот приближенный метод представляет собою ряд уравнений. В зависимости от характера изучаемой проблемы можно пользоваться или их совокупностью или же лишь некоторыми из них.

2. Рекомендуемый авторами метод комбинированного расчета в применении к вычислению температурной зависимости давления насыщенного пара складывается из интерполяции, экстраполяции по параметрам, т. е. вдоль  $P - T$ -кривой, экстраполяции по веществам для стандартного ряда, экстраполяции по веществам для изучаемого ряда, экстраполяции по веществам для сходных изучаемых веществ и т. д.

Ниже дается краткое описание этого метода. Для интерполяции применяется уравнение (2), а для экстраполяции по параметрам — уравнение Генглейна [17]

$$\lg T = a_2 + b_2 \lg T_0, \quad (3)$$

в котором температура кипения изучаемого  $T$  и стандартного  $T_0$  веществ сопоставляются при одинаковом давлении пара. Для экстраполяции по веществам рекомендованы соотношения

$$a_2 = a_3 + b_3 \lg g + c_3 \lg^2 g + d_3 \lg^3 g \quad (4)$$

и

$$\lg b_2 = a_4 + b_4 \lg g + c_4 \lg^2 g + d_4 \lg^3 g, \quad (5)$$

где  $a_3, b_3, c_3, d_3, a_4, b_4, c_4$  и  $d_4$  — константы, характеризующие ряд сходных веществ, а  $g$  — параметр, показывающий место различных веществ в нем (для гомологических рядов — число  $\text{CH}_2$ -групп в алкильном радикале) (см. [20]); в случае недостаточно точных исходных данных можно пользоваться упрощенной формой уравнений (4) и (5); так, для галоидо-производных  $n$ -алканов удовлетворительные результаты дают соотношения (4) и (5) при  $d_3 = 0$  и  $d_4 = 0$ .

Для расчета по уравнениям (2) — (5) необходимо располагать данными по температурной зависимости давления пара стандартного вещества. Если они отсутствуют, то их можно найти по методу обратного вычисления [21], которому соответствует уравнение

$$\lg T_0 = \frac{1}{m} \sum_i^m \frac{1}{b_{2i}} (\lg T_i - a_{2i}) \quad (6)$$

здесь  $m$  — число изученных низших гомологов.

Если есть данные для какого-либо гомологического ряда, то расчет для сходного с ним гомологического ряда можно произвести при помощи более простого уравнения

$$\lg T = a_5 + b_5 \lg T_0 + c_5 \lg^2 T_0, \quad (7)$$

в котором при одинаковом давлении сравниваются логарифмы температур кипения соответствующих членов каждого гомологического ряда. Так как третий член уравнения (7) обычно очень мал, то при отсутствии необходимости получения точных результатов можно пользоваться и уравнением

$$\lg T = a_6 + b_6 \lg T_0. \quad (8)$$

Последнее рекомендуется применять в среднем интервале давлений пара [22], т. е. примерно от 50 мм до 1 атм, где опытные данные обычно наиболее надежны. Для еще более приближенных вычислений можно принять, что константа уравнения (8) зависит только от природы ряда; это приводит к соотношению

$$\lg T = a_7 + b_7 \lg T_0, \quad (9)$$



в котором в отличие от (8) константы  $a_7$  и  $b_7$  не зависят от давления.

Результаты применения уравнения (7) — (9) зависят от правильности выбора для сопоставления соответствующих членов в двух рядах. Метод выбора, обеспечивающий оптимальный результат, был описан в [23].

В тех случаях, когда желательно охватить расчетом вещества, не образующие гомологических рядов (например, все гептаны), для вычисления температурной зависимости давления пара рекомендуется [23] уравнение

$$\Delta \lg T = \sum_i \Delta \lg T_i + \sum_j \delta_j; \quad (10)$$

левая часть его равна разности  $\lg T$  (при данном давлении) изучаемого и соответствующего ему стандартного веществ, первый член правой части — разности  $\lg T_i$  соответствующего мономещенного стандартного вещества и последнего; второй член правой части представляет собой сумму инкрементов и характеризует влияние заместителей на температуру кипения.

Таблица 1

Источники экспериментальных данных по температурной зависимости давления насыщенного пара  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$

n	Интервал давления		
	низкое <sup>1</sup>	среднее <sup>2</sup>	высокое <sup>3</sup>
1	[25]	[25]	[26]
2, 3	[26]	[26]	[26]
4, 5	—	—	—
6—17	[27]	[27]	—

<sup>1</sup> Примерно до 30 мм, <sup>2</sup> примерно до 2 атм, <sup>3</sup> примерно от 2 атм.

3. Рассмотрим применение описанного метода на примере первичных аминов  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ . Данные, положенные в основу расчета, приведены в табл. 1. В качестве стандартного вещества выбираем  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ . На основании экспериментальных данных, содержащихся в [27], для него в среднем интервале давлений можно рекомендовать уравнение

$$\lg P, \text{ мм} = 7,04993 - \frac{1841,37}{179,79 + t}, \quad (11)$$

а для низких давлений — уравнение

$$\lg P, \text{ мм} = 6,60472 - \frac{1461,637}{133,38 + t}. \quad (12)$$

Ошибка расчета по (11) и (12) лежит в пределах погрешности экспериментальных данных:  $\Delta_{\text{ср}}$  равны соответственно 0,14° и 0,10°.

Для вычисления температуры кипения стандартного вещества при высоких давлениях был применен упомянутый выше метод обратного вычисления с использованием экспериментальных данных для  $n = 1, 2$  и 3. Это привело к уравнению для интерполяции при высоких давлениях

$$\lg P, \text{ атм} = 4,55509 - \frac{2139,76}{211,60 + t}; \quad (13)$$

ошибка расчета по нему 0,6°.

Для экстраполяции по параметрам было составлено уравнение вида (3); его коэффициенты приведены в табл. 2. Средняя ошибка интерполяции по этому уравнению в среднем интервале давлений составляет 0,2°; средняя погрешность экстраполяции в сторону низких давлений (до  $P = 4$  мм) равна 0,4°, в сторону высоких давлений (до  $P = 30$  атм) — 0,6° (для  $n = 1, 2, 3$ ). Все эти ошибки также лежат в пределах неточности экспериментальных данных (подробнее см. табл. 3; 4, 5).

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (3) для  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ 

$n$	$a_2$	$b_2$	$n$	$a_2$	$b_2$
1	-0,30089	1,00049	11	-0,01296	0,99900
2	-0,35059	1,03195	(12)	(0,00000)	(1,00000)
3	-0,41236	1,07120	13	0,06928	0,97943
6	-0,26184	1,05293	14	0,11445	0,96740
7	-0,27707	1,06789	15	0,13427	0,96464
8	-0,13404	1,02338	16	0,17353	0,95431
9	-0,11153	1,02301	17	0,18780	0,95399
10	-0,03485	1,00082			

Таблица 3

Точность уравнения (3) при экстраполяции по параметрам для  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2; n=1-3$  (в град.)

$P$	$n$			$P$	$n$		
	1	2	3		1	2	3
1 мм	-0,5	+0,1	+0,4	400 мм	+0,1	+0,4	+0,3
5 »	-0,4	0,0	+0,4	760 »	-0,2	-0,4	-0,3
10 »	-0,1	0,0	+0,3	2 атм	-0,4	+0,5	+0,3
20 »	-0,2	+0,9	+0,3	5 »	-0,6	+0,4	+0,5
40 »	-0,1	-0,2	+0,1	10 »	-0,5	-0,6	+0,7
60 »	-0,1	-0,1	-0,1	20 »	-0,8	+0,7	+0,7
100 »	+0,1	+0,1	+0,1				

Таблица 4

Точность уравнения (3) при экстраполяции по параметрам для  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2; n=6-17$  (в град.)

$P, \text{мм}$	$n$										
	6	7	8	9	10	11	13	14	15	16	17
4	—	—	—	-0,4	-0,3	0,0	0,0	-0,2	-0,4	-0,6	+0,6
16	—	—	+0,4	-0,2	0,0	-0,2	+0,5	-0,2	-0,3	-0,1	+0,6
32	+0,1	—	+0,1	-0,3	0,0	-0,2	+0,3	0,0	-0,2	-0,1	+0,5
64	-0,10	-0,19	+0,38	-0,12	-0,18	-0,11	+0,08	+0,16	-0,29	-0,16	-0,04
128	-0,09	-0,20	+0,05	+0,11	+0,19	+0,11	-0,08	-0,18	+0,30	+0,18	-0,03
512	-0,16	+0,58	-0,14	+0,22	+0,10	0,00	-0,16	+0,26	0,00	+0,13	+0,14
760	+0,17	-0,60	-0,05	-0,33	-0,10	0,00	+0,17	-0,20	0,00	-0,14	-0,14

Таблица 5

Средняя ошибка расчета  $\Delta$  (град.) по уравнению (3) для  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ 

$n$	$\Delta$			$n$	$\Delta$		
	низкое <sup>1</sup> давление	среднее <sup>1</sup> давление	высокое <sup>1</sup> давление		низкое <sup>1</sup> давление	среднее <sup>1</sup> давление	высокое <sup>1</sup> давление
1	0,3	0,1	0,6	10	0,1	0,14	—
2	0,2	0,3	0,6	11	0,1	0,07	—
3	0,3	0,2	0,6	13	0,3	0,12	—
6	0,1	0,14	—	14	0,2	0,20	—
7	—	0,39	—	15	0,3	0,15	—
8	0,3	0,16	—	16	0,2	0,16	—
9	0,3	0,22	—	17	0,6	0,09	—

<sup>1</sup> См. сноску к табл. 1.

Для экстраполяции по веществам были построены графики  $a - \lg n$  и  $\lg b - \lg n$ , причем в отличие от углеводов [21—24] получаются ломанные прямые. Но если соединить отдельно точки для всех четных и отдельно для всех нечетных членов ряда, то получатся плавные кривые (рисунок). Они могут быть выражены уравнениями вида (4) и (5):

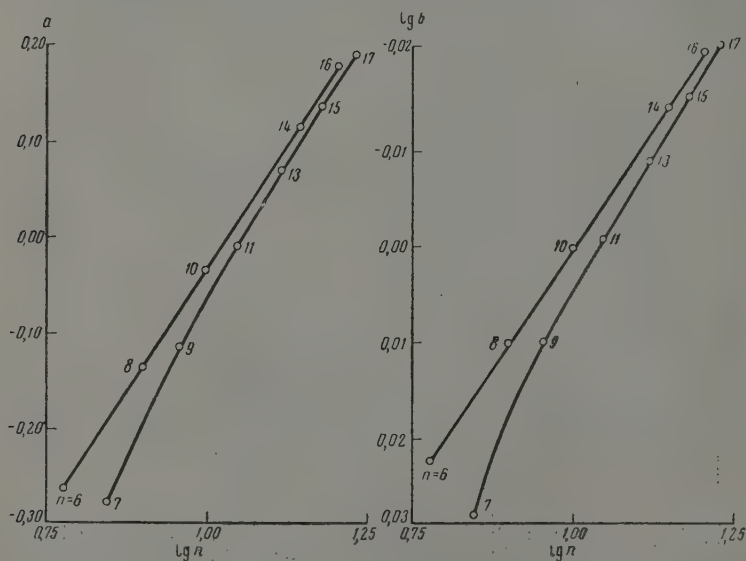
$$a_{2k} = -1,06303 + 1,03430 \lg n - 0,006088 \lg^2 n, \quad (14)$$

$$\lg b_{2k} = 0,09635 - 0,09168 \lg n - 0,004319 \lg^2 n, \quad (15)$$

$$a_{2k+1} = -1,91588 + 2,47635 \lg n - 0,62320 \lg^2 n, \quad (16)$$

$$\lg b_{2k+1} = 0,220125 - 0,29872 \lg n + 0,083494 \lg^2 n. \quad (17)$$

В табл. 6 сравниваются коэффициенты  $a$  и  $b$ , рассчитанные при помощи этих уравнений и приведенные в табл. 2 ( $n = 6-17$ ).



По уравнениям (14) — (17) были вычислены точки кипения различных аминов; как видно из табл. 7, максимальная ошибка равна  $0,6^\circ$ , средняя —  $0,3^\circ$  \*.

В табл. 8 приведены значения коэффициентов уравнения (3) для  $n$ -аминов вплоть до  $n = 35$ , рассчитанные при помощи соотношений (14) — (17). Используя эти коэффициенты, а также уравнения (11) — (13), можно определить приближенные значения температур кипения всех неизученных веществ этого ряда до  $n = 35$ .

В литературе отсутствуют точные экспериментальные данные для  $C_4H_9NH_2$  и  $C_5H_{11}NH_2$ . Поэтому при помощи уравнений (14) — (17) мы рассчитали нормальные точки кипения этих веществ, причем получили для первого из них  $77,4^\circ$ , а для второго  $110,8^\circ$ . В справочнике [28] указано соответственно  $77,8^\circ$  и  $103-104^\circ$ .

\* Значительная погрешность для  $n-C_9H_{19}NH_2$ , вероятно, обусловлена неточностью опытных данных.

Таблица 6

Точность уравнений (14), (15), (16) и (17) для  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$  (в град)

n	$a_2$	$\Delta a_2$		$b_2$	$\Delta b_2$	
		абс.	%		абс.	%
6	-0,26188	+0,0004	+0,02	1,05289	+0,00004	+0,604
7	-0,26810	-0,00887	-3,30	1,06488	+0,00301	+0,28
8	-0,13387	-0,00017	-0,13	1,02336	+0,00002	+0,002
9	-0,12032	+0,00879	+7,32	1,02591	-0,00290	-0,28
10	-0,03482	-0,00003	-0,08	1,00081	+0,00001	+0,001
11	-0,01288	-0,00008	-0,62	0,99906	-0,00006	-0,01
13	+0,06933	-0,00005	-0,07	0,97935	+0,00008	+0,01
14	+0,11441	+0,00004	+0,04	0,96739	+0,00001	+0,001
15	+0,13453	-0,00026	-0,20	0,96447	+0,00017	+0,02
16	+0,17356	-0,00003	-0,02	0,95433	-0,00002	-0,002
17	+0,18761	+0,00019	+0,10	0,95273	+0,00126	+0,13

Таблица 7

Точность уравнений (14), (15), (16) и (17) для  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$  (в град)

n	$\Delta t_0$	n	$\Delta t_0$	n	$\Delta t_0$	n	$\Delta t_0$
6	0,2	9	0,9	12	—	15	0,3
7	0,6	10	0,1	13	0,2	16	0,2
8	0,2	11	0,6	14	0,2	17	0,2

Таблица 8

Коэффициенты уравнения (3) для высших аминов  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ 

n	$a_2$	$b_2$	n	$a_2$	$b_2$
18	0,22571	0,94289	27	0,35187	0,91962
19	0,23170	0,94334	28	0,42102	0,90080
20	0,27233	0,93274	29	0,37275	0,91588
21	0,26888	0,93569	30	0,45148	0,89435
22	0,31447	0,92363	31	0,39115	0,91270
23	0,30064	0,92933	32	0,47996	0,88834
24	0,35292	0,91534	33	0,40746	0,91000
25	0,32803	0,92408	34	0,50670	0,88269
26	0,38829	0,90778	35	0,42197	0,90772

## Выводы

Дана краткая классификация описанных в литературе соотношений, предложенных для вычисления температуры кипения (давления пара).

Описан метод комбинированного расчета температурной зависимости давления насыщенного пара. Этот метод применен для расчета температур кипения в гомологическом ряду первичных аминов  $n$ -алканов.

Химико-технологический  
Институт им. Д. И. Менделеева  
Сычуаньский университет

Поступила  
13.VII.1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе. О температурной зависимости давления насыщенного пара. На правах рукописи. Сычуаньский университет, 1959.

2. Чэн Гуанг-юе. Комбинированный метод расчета температурной зависимости давления насыщенного пара. Научный руководитель М. Х. Карапетьянц. Сычуаньский университет, 1959 (на кит. яз).
3. K. Li, R. L. Arnett, M. B. Epstein, R. B. Ries, L. P. Bitler, B. J. Lynch, F. D. Rossini, J. Phys. Chem., 60, 1400, 1956.
4. М. Д. Тиличев, А. В. Иогансен, Ж. физ. химии, 24, 770, 1950.
5. В. Р. Е. Клапейрон, J. l'école polytechn., 14, 153, 1834.
6. K. Clausius, Ann. Physik, 79, 368, 500, 1850.
7. E. R. Cox. Industr. a. Engng. Chem., 15, 592, 1923.
8. A. A. Frost, D. Kalkwarf, G. Thodos, Paper presented at the 119th Meeting of the Amer. Chem. Soc., Cleveland, Ohio, Apr. 1951.
9. R. E. Perry, G. Thodos, Industr. a. Engng. Chem., 44, 1649, 1952.
10. C. Antoine, C. R., 107, 681, 836, 1143, 1888.
11. M. Biot, Connaissance des temps ou des mouvements célestes a l'usage des astronomes, et des navigateurs. Addit., p. 3, 1844.
12. G. W. Thomson, Chem. Revs., 38, 1, 1946.
13. J. D. Van der Waals, J. chim. phys., 2, 7, 1904.
14. B. W. Gamson, K. M. Watson, Natl. Petrol News, 36, R — 258—64 (May 3 1944).
15. U. Dühring, Ann. Physik, 51, 222, 1894; 52, 566, 1894; Z. phys. Chem., 13, 492, 1894; 16, 182, 1895; 29, 730, 1899; 65, 338, 1909.
16. F. A. Henglein, Z. Elektrochem., 26, 431, 1920; Z. anorgan. Chem., 114, 234, 1920; Z. phys. Chem., 98, 1, 1921.
17. F. A. Henglein, [16]; Li Yun-hua, J. Chinese Chem. Soc., 2, 108, 1934.
18. В. А. Киреев Ж. физ. химии, 2, 233, 1931; D. F. Othmer, Industr. a. Engng. Chem., 32, 841, 1940.
19. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 29, 1328, 1955; 30, 1104, 1132, 1956.
20. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе, Acta Sci. Natur. Univ. Szechuan., № 2, 91, 1958.
21. Чэн Гуанг-юе, М. Х. Карапетьянц, Acta Sci. Natur. Univ. Szechuan., № 1, 97, 1959.
22. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе, Chem. Ind. Engng. (на кит. яз.), № 1, 62, 1959.
23. Чэн Гуанг-юе, М. Х. Карапетьянц, Chem. Ind. Engng. (на кит. яз.), № 1, 69, 1959.
24. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе, Хим. и технол. топл. и масел, № 10, 28, 1959.
25. J. G. Aston, C. W. Siller, G. H. Messerly, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1743, 1937.
26. A. Berhoud, J. chim. phys., 15, 3, 1917.
27. A. W. Ralston, W. M. Selby, W. O. Pool, R. H. Potts, Industr. a. Engng. Chem., 32, 1093, 1940.
28. Handbook of Chemistry, 9 ed. Sandusky, Ohio, 1956.

## COMBINATION METHOD OF CALCULATING THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF VAPOR PRESSURE.

### VI. MONOALKYLAMINES

*M. Kh. Karapet'yants (Moscow) and Chen Kuang-yueh (Chengtu)*

### Summary

A brief classification of the correlations proposed for calculation of boiling points (vapor pressures) has been presented. A combination method has been described for calculating the temperature dependence of the saturated vapor pressure. The method was applied to calculation of boiling points in the homologous series of n-alkane amines.



## КОРРОЗИЯ СПЛАВОВ КАДМИЯ С СУРЬМОЙ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

И. М. Божовкин

Задачей нашего исследования являлось изучение скорости коррозии сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте. Исследования эти представляют большой практический интерес в связи с использованием сплавов как материала, обладающего полупроводниковыми свойствами. Сплавы кадмия и сурьмы интересны и в теоретическом отношении. На диаграмме плавкости [1] в системе кадмий — сурьма установлено два соединения состава  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  и  $\text{CdSb}$ . Соединение  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  при понижении температуры частично распадается. На кривой электродный потенциал — состав данное соединение не проявляется [2]. На кривой термо-э. д. с. — состав оно проявляется в виде небольшого максимума [3]. Представляло интерес проследить, как влияют на процесс коррозии существующие в системе соединения, и в каком виде они отразятся на кривой скорости коррозии — состав. Кроме этого, следует отметить, что сплавы кадмия и сурьмы характеризуются тем, что они состоят из компонентов, один из которых обладает резко отрицательным, а другой — положительным электродным потенциалом.

Нормальный электродный потенциал  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+} = -0,40$  и  $\text{Sb}/\text{Sb}^{3+} = 0,2$ . Важно было проследить, как влияет прибавка сурьмы на коррозию активного металла кадмия.

## Экспериментальная часть

Материал готовился путем сплавления отвешенных количеств кадмия и сурьмы в отпаянных ампулах по методике, указанной в [4], и представлял собой цилиндрики высотой 15—20 мм при диаметре 8—10 мм.

Образцы перед исследованием коррозии не подвергались специальному отжигу, поскольку металлографический анализ указал на достаточную однородность сплавов и отсутствие ликвации.

Образцы сплавов содержались в кислоте от 1 до 6 час. при  $40^\circ$ . Постоянство температуры достигалось термостатированием. Скорость коррозии определялась путем измерения веса образца. Результаты взвешивания пересчитывались для получения данных в  $\text{г}/\text{м}^2\text{час}$ , принятых для подобных исследований.

Были взяты сплавы кадмия с сурьмой в составах, представленных в табл. 1.

Вначале была исследована скорость коррозии каждого из этих образцов в зависимости от концентрации серной кислоты.

Были использованы следующие концентрации серной кислоты: 1, 2, 4, 8, 11, 13, 18 и 24 N.

Данные по скорости коррозии сплавов в зависимости от концентрации серной кислоты представлены в табл. 1.

Как видно из этих данных, с увеличением концентрации серной кислоты до 13N скорость коррозии образцов с 1 по 8 вначале возрастает и затем падает при изменении концентрации серной кислоты от 18 до 24N, т. е. скорость коррозии проходит через максимум. Скорость коррозии образца 9 с увеличением концентрации серной кислоты плавно уменьшается в сравнительно незначительной степени. Скорость коррозии образцов с 10 до 14 с изменением концентрации уменьшается еще в большей степени, чем образца 9. При этом числовые значения скорости коррозии практически остаются для всех них одинаковыми.

Второй частью нашей работы было изучение влияния ингибиторов на коррозию указанных сплавов в растворах с различными концентрациями

Таблица 1

Скорость коррозии сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте,  $\text{г/м}^2 \text{ час}$ 

№ сплавов	Состав сплава, %		Концентрация серной кислоты, N							
	Cd	Sb	1	2	4	8	11	13	18	24
1	100	—	2,8	6,4	16,4	33,9	40,3	40,3	17,1	13,9
2	95	5	2,9	6,5	17,0	34,7	40,3	40,4	18,9	17,1
3	92,5	7,5	3,0	6,8	17,7	34,9	40,4	40,8	23,9	20,0
4	90	10	3,6	7,8	18,0	35,9	40,7	41,8	28,9	23,1
5	70	30	5,4	9,9	30,9	51,9	56,0	58,0	30,1	25,9
6	55	45	3,9	4,8	12,1	22,9	27,1	26,0	14,1	12,4
7	52	48	3,8	4,4	6,2	9,8	10,4	6,2	2,1	1,8
8	50	50	3,2	4,2	5,0	9,7	9,6	5,2	1,1	0,8
9	48	52	1,4	1,4	1,3	1,1	0,8	0,7	0,4	0,4
10	45	55	0,6	0,6	0,6	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
11	42	58	0,6	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
12	35	65	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
13	20	80	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
14	—	100	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2

Таблица 2

Скорость коррозии сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте в присутствии 1% диоксана,  $\text{г/м}^2 \text{ час}$ 

№ сплавов	Состав сплавов, %		Концентрация серной кислоты с прибавлением 1% диоксана, N						
	Cd	Sb	2	4	8	1	13	18	24
2	95	5	8,3	13,6	23,5	21,0	19,1	17,8	16,8
3	92,5	7,5	8,0	13,6	23,5	21,2	19,2	17,8	17,0
4	90	10	7,4	13,4	23,4	21,0	19,2	18,0	16,8
5	70	30	7,2	12,6	21,6	18,0	16,2	14,2	13,6
6	55	45	5,6	8,6	11,7	9,8	8,8	8,5	8,4
7	52	48	2,8	3,9	6,3	4,8	3,7	1,2	1,0
8	50	50	2,4	3,2	4,4	3,6	2,8	1,0	0,8
9	48	52	1,4	1,3	1,1	0,8	0,7	0,4	0,4

Таблица 3

Скорости коррозии сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте в присутствии 1% фурфурола

№ сплавов	Состав сплава, %		Концентрация серной кислоты с прибавлением 1% фурфурола, N							
	Cd	Sb	2	4	8	11	13	18	24	
2	95	5	1,9	2,1	1,9	3,3	2,6	1,6	1,6	
3	92,5	7,5	1,4	1,6	1,3	2,6	1,5	1,5	1,6	
4	90	10	1,4	1,7	1,3	2,8	1,7	1,5	1,3	
5	70	30	1,7	1,7	2,0	2,4	1,6	1,6	1,6	
6	55	45	1,8	1,9	2,1	2,0	1,7	1,4	1,4	
7	52	48	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,3	1,0	
8	50	50	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1	0,9	

серной кислоты. В качестве ингибиторов были использованы фурфурол и диоксан. Они добавлялись в количестве 1% к растворам серной кислоты. Данные по скорости коррозии сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте с добавкой 1% диоксана и фурфурола представлены в табл. 2 и 3.

Установлено, что в случае сравнительно большой скорости коррозии в серной кислоте, когда кривые зависимости скорости коррозии от концентрации имеют максимум (образцы 1—8), ингибиторы значительно сни-

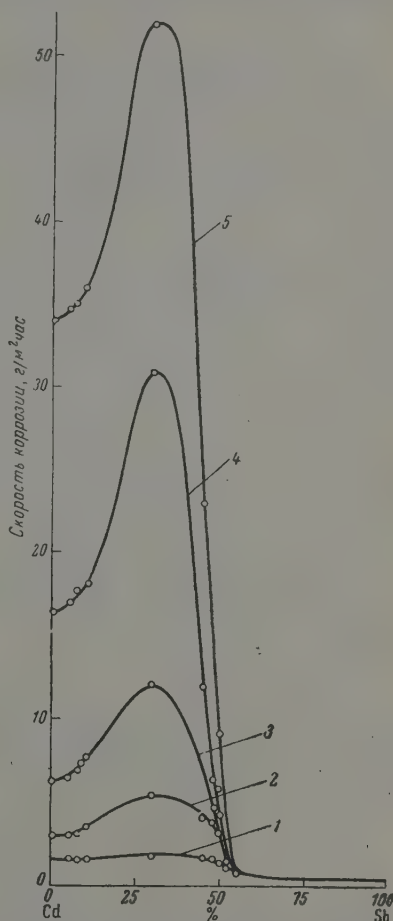
жают скорость коррозии. При этом диоксан снижает скорость коррозии в относительно меньшей степени, чем фурфурол.

Характер зависимости коррозии образцов 1—8 от концентрации серной кислоты является аналогичным кривым коррозии образцов в чистой кислоте. В случае коррозии в растворах с фурфуролом мы наблюдаем, что сравнительно небольшой максимум при концентрациях серной кислоты  $11N$   $H_2SO_4$  в образце 6 уже полностью исчезает. Для остальных образцов 7—14, имеющих малую скорость коррозии, влияние ингибиторов практически не сказывается. Характер кривых коррозии сплавов в серной кислоте с добавками диоксана аналогичен кривым коррозии их в серной кислоте в присутствии 1% фурфурола. Однако вследствие меньшего тормозящего действия диоксана, по сравнению с фурфуролом, кривые характеризуются более высокими значениями скорости коррозии.

Третьей частью наших исследований было исследование зависимости коррозии сплавов от их состава и химического взаимодействия между компонентами.

На рисунке представлена диаграмма состав — скорость коррозии в серной кислоте различной концентрации. Из рисунков видно, что по мере увеличения содержания сурьмы до 30% скорость коррозии увеличивается, затем с

Кривые скорости коррозии сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте в зависимости от состава: 1 —  $H_2SO_4$  + 1% фурфурола; 2 —  $1N$   $H_2SO_4$ ; 3 —  $2N$   $H_2SO_4$ ; 4 —  $4N$   $H_2SO_4$ ; 5 —  $8N$   $H_2SO_4$



увеличением содержания сурьмы до 52% скорость коррозии сильно падает, и далее кривая скорости коррозии идет параллельно оси абсцисс.

Резкое изменение вида кривой скорости коррозии от 52% сурьмы и выше следует отнести за счет образования в данной системе соединения  $CdSb$ , а также за счет более положительной величины электродного потенциала сурьмы. Следует также отметить, что резкое изменение кривой скорости коррозии при содержании кадмия 50% можно считать границей коррозионной стойкости сплавов, которая обуславливается образованием защитного барьера на поверхности сплава из атомов химического соединения  $CdSb$ . Этот защитный барьер, по-видимому, состоит из большого числа атомных слоев, ибо в противном случае ионы коррозионной среды легко проникли бы в глубь сплава.

Некоторое увеличение скорости коррозии в пределах от 0 до 30% сурьмы на кривой состава в системе кадмий — сурьма, по-видимому,

связано с ускорением коррозии кадмия за счет облегчения катодного процесса при наличии более электроположительной сурьмы. Кривые скорости коррозии сплавов в серной кислоте, содержащей 1% фурфурола в зависимости от состава изменяются почти параллельно оси состава.

Кривые скорости коррозии сплавов в серной кислоте с 1% диоксана изменяются так же, как и в случае серной кислоты с 1% фурфуrolа, но соответствуют более высоким значениям скорости коррозии.

### Выводы

1. В работе исследована скорость коррозии сплавов в системе кадмий—сурьма в зависимости от концентрации серной кислоты. При этом установлено, что сплавы кадмия с содержанием до 52% сурьмы в зависимости от концентрации серной кислоты дают кривые с максимумом. Дальнейшее увеличение содержания сурьмы в сплавах ведет к уменьшению скорости коррозии, а также к исчезновению максимума.

2. Представлена диаграмма скорости коррозии в зависимости от состава сплавов кадмия и сурьмы. Резкое уменьшение скорости коррозии при содержании сурьмы от 52% и выше является следствием образования соединения  $CdSb$  и более положительной величиной электродного потенциала сурьмы. Дано обоснование некоторого увеличения скорости коррозии при содержании сурьмы до 30%, связанного, по-видимому, с облегчением катодного процесса при наличии более электроположительной сурьмы.

3. Исследованы ингибиторные свойства фурфурола при коррозии сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте. Показано, что фурфурол почти полностью подавляет процесс коррозии этих сплавов в серной кислоте. Исследовано ингибиторное действие диоксана на коррозию сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте. Показано, что процесс коррозии замедляется примерно в два раза.

4. Найдены границы коррозионной устойчивости сплавов кадмия с сурьмой. Она соответствует 50% сурьмы, 50% кадмия.

Архангельский лесотехнический]  
институт

Поступила  
13.VII.1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Сборник избранных работ, ГОНТИ, 1939.
2. В. А. Юрков, Н. Е. Алексеева, Ж. техн. физики, 26, 911, 1956.
3. В. А. Юрков, В. В. Некрасов, Ж. физ. химии, 33, 395, 1959.
4. И. М. Боховкин, Ж. прикл. химии, 29, 1298, 1956.

### CORROSION OF CADMIUM — ANTIMONY ALLOYS IN SULFURIC ACID

*I. M. Bokhovkin (Arkhangelsk)*

#### Summary

The rate of corrosion of cadmium — antimony alloys in sulfuric acid, depending upon the concentration of the latter has been determined. Alloys containing up to 52% antimony were found to have rate curves exhibiting a maximum. Further increase in antimony leads to a fall in the corrosion rate and to disappearance of the maximum. A diagram has been presented showing the dependence of the corrosion rate upon the alloy composition. The sharp fall in corrosion rate beginning with 52% cadmium and higher is due to formation of the compound  $CdSb$  and to the more positive potential of antimony. An explanation has been given for the increase to some extent in corrosion with antimony contents up to 30%. This is due evidently to facilitation of the cathodic process in the presence of the more electropositive antimony. The inhibiting properties of furfural in the corrosion of cadmium — antimony alloys in sulfuric acid have been investigated. Furfural has been shown to almost completely suppress the corrosion of these alloys in sulfuric acid. With dioxane the corrosion rate has been shown to be lowered by about one half. Corrosion resistant boundaries of the alloys have been established. They correspond to 50% antimony and 50% cadmium.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА Pd-ЭЛЕКТРОДЕ

### I. ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АКРОЛЕИНА

*А. В. Шапкина и И. И. Кулакова*

Изучение механизма восстановления и электровосстановления органических веществ, и особенно непредельных соединений, в настоящее время имеет важное значение. Однако механизм отдельных реакций остается еще не вполне ясным.

Мы поставили себе целью при помощи электрохимических методов исследования, предложенных А. Н. Фрумкиным и А. И. Шлыгиным [1—3] и далее развитых А. И. Шлыгиным [4], изучить процессы восстановления и электровосстановления органических соединений с двойной связью и различными функциональными группами (акролеин, аллилкарбинол, метакриловая кислота, хлористый аллил, аллиловый спирт) на Pd-электроде.

Выбор палладиевого электрода обоснован тем, что он по своим свойствам подобен платиновому, но отличается от него способностью поглощать значительно больше водорода, который находится преимущественно в абсорбированном состоянии. Применение Pd-электрода поможет выяснить роль абсорбированного водорода в процессах восстановления и электровосстановления.

Для выяснения механизма восстановления и электровосстановления мы использовали метод отравления Pd-электрода различными ядами и вначале провели исследование по влиянию отравления Pd-электрода атомарными ртутью и мышьяком в кислой среде и ионами циана в щелочной на сорбционные свойства его к водороду и на энергию связи Pd — H.

### Экспериментальная часть

Для опытов применялся стабилизированный гидрохиноном акролеин, который хранился в запаянных ампулах в темноте. Перед каждым опытом акролеин перегонялся и отбиралась фракция с т. кип. 52,5°. Литературные данные [5]: т. кип. 52,55°.

Палладиевый электрод получался электрохимическим осаждением Pd-черни на платиновой пластинке при плотности тока  $i = 6 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> из слегка подкисленного раствора PdCl<sub>2</sub> (1%-ного относительно металла). По кривым заряжения Pd-электрода в кислой среде определялись сорбционная способность электрода к водороду и величина истинной поверхности, которая рассчитывалась по емкости электрода в двойном слое и емкости 1 см<sup>2</sup> гладкой платины  $C_{0,Pt}$ , равной 36 мкФ/см<sup>2</sup> по [6]. По последним данным [7]  $C_{0,Pt} = 20,1 \pm 0,7$  мкФ/см<sup>2</sup>. Пересчет на эту величину увеличивает истинную поверхность Pd-электрода в ~1,3 раза. К сожалению, еще не определена  $C_{0,Pd}$ , поэтому нельзя точно рассчитать истинную поверхность Pd-электрода. Мы во всех случаях пользовались величиной  $C_{0,Pt} = 36$  мкФ/см<sup>2</sup>.

Действие ртути, мышьяка и ионов циана на сорбционные свойства Pd-электрода к водороду и кинетику ионизации водорода описано в работе А. И. Шлыгина [8]. Нами было проведено дополнительное исследование влияния этих ядов на сорбционные свойства Pd-электрода к водороду и на изменение энергии связи Pd — H.

В ходе исследования была изменена методика отравления; рассчитанное количество отравителя в виде раствора соли Na<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> или HgCl<sub>2</sub> вводилось в ячейку с



электродом в 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при потенциале 0,5—0,6 В\*, чтобы создать лучшие условия для адсорбции ионов  $\text{AsO}_3^{3-}$  или  $\text{Hg}^{2+}$ . Через 20—25 мин. в ячейку подавался водород, поэтому потенциал электрода изменялся до значения 0,04—0,02 В. При этом потенциале и непрерывном пропускании водорода электрод выдерживался в течение 1—1,5 часа (в случае отравления ртутью еще давалась катодная поляризация при малой силе тока). В результате этого на поверхности электрода высаживались атомарные ртуть

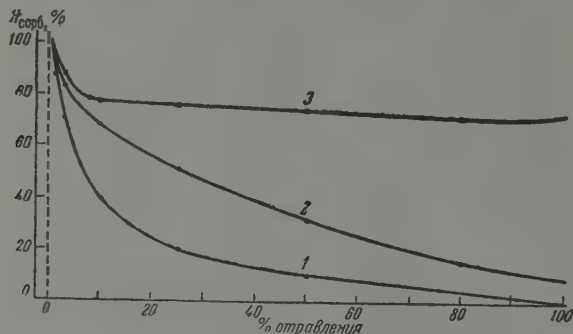


Рис. 1. Зависимость содержания сорбированного водорода на Pd-электроде от степени его отравления: 1 — ртутью; 2 — мышьяком и 3 — ионами циана

или мышьяк. Затем раствор из ячейки сливался, она промывалась и заполнялась очищенным раствором освобожденным от кислорода азотом. После этого снималась кривая заряжения электрода, характеризующая изменение емкости его по водороду и изменение энергии связи Pd — H в присутствии на нем атомов отравителя. Отравление ионами циана проводилось точно так же, а опыты с отравленным электродом проводились в щелочной среде.

На основании экспериментальных данных А. И. Шлыгина и наших была найдена зависимость содержания сорбированного водорода на Pd-электроде от степени отравления его ядами, которая изображена на рис. 1. Исследование показало, что при малых отравлениях (0,1—0,5%) эти яды почти не меняют количества сорбированного водорода, но уменьшают энергию связи с адсорбентом. При отравлениях 1—10% количество сорбированного водорода резко уменьшается. При дальнейших отравлениях ртуть десорбирует водород полностью, мышьяк значительно уменьшает количество сорбированного водорода, ионы циана десорбируют лишь адсорбированный водород. При этом мышьяк и ионы циана, начиная с отравления 1—2%, увеличивают энергию связи адсорбированного водорода (особенно As). Замечено проникновение мышьяка и ртути в кристаллическую решетку палладия.

Изучение адсорбционной способности акролеина. Изучение адсорбционной способности акролеина проводилось следующим образом: Pd-электрод поляризовался катодно и анодно при малых плотностях тока в растворе электролита (из которого предварительно удалялся кислород продолжительным продуванием очищенного азота) до устойчивого потенциала 0,6 В после отключения тока. В результате этого достигалась дегазация электрода в растворе. Затем в раствор вводился акролеин (0,2 мл), и наблюдалось изменение потенциала электрода во времени. Результаты опыта изображены на рис. 2. Из него видно, что при введении акролеина в электролит наблюдается резкое смещение потенциала электрода в катодную сторону, затем — незначительное сме-

\* Все потенциалы измерялись по обратимому водородному электроду в том же растворе.

щение в анодную сторону до постоянного значения 0,360 В в кислой среде и 0,340 В в щелочной. Резкое смещение потенциала электрода в катодную сторону указывает на электронное взаимодействие между электродом и акролеином [9]. Возможно, что вначале происходит оттягивание электронов от отрицательного конца диполя, а затем некоторая переориентация молекул (на что указывает смещение потенциала в анодную сторону). Определение величины адсорбции акролеина на Pd-электроде проводилось по методике А. И. Шлыгина [4]. Для этого после адсорбции акролеина на электроде в области двойного слоя раствор из ячейки сливался, и она заполнялась очищенным электролитом, в котором снималась катодная ветвь кривой заряжения электрода в присутствии на нем адсорбирован-

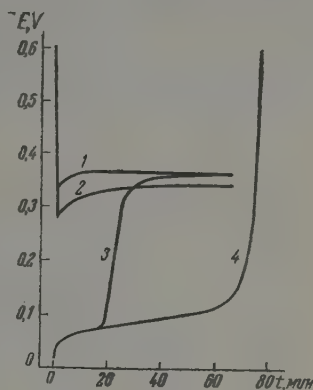


Рис. 2. 1 — адсорбция акролеина в 0,1 N  $H_2SO_4$ ; 2 — адсорбция акролеина в 0,1 N KOH; 3 — восстановление акролеина и 4 — кривая заряжения электрода при  $I = 6$  мА в 0,1 N  $H_2SO_4$

ного акролеина. Из сравнения этой кривой с кривой заряжения чистого электрода определялось количество электричества, пошедшего на восстановление акролеина, а по нему — количество адсорбированного акролеина. Расчет показал, что в кислой среде адсорбируется более 50 молекулярных слоев акролеина. Предположить, что здесь имеет место хемосорбция, вряд ли можно, так как опыты проводились в присутствии жидкой фазы и при комнатной температуре. Очевидно, завышенная величина адсорбции для акролеина получилась вследствие того, что продукты восстановления акролеина прочно адсорбируются на Pd-электрод, и некоторое количество электричества расходуется на удаление их с поверхности электрода. Кроме этого, нужно учитывать и возможность полимеризации акролеина на Pd-электрод, что также может приводить к искажению результатов. Таким образом применение указанной методики для определения величины адсорбции не всегда дает положительный результат.

Неудача в определении величины адсорбции акролеина не мешала сделать вывод о том, что скорость адсорбции его на Pd-электрод велика, о чем свидетельствует резкое смещение потенциала электрода при введении акролеина в область двойного слоя электрода, и что скорость диффузии акролеина к поверхности электрода не является лимитирующей в процессах его восстановления и электровосстановления на Pd-электрод.

Восстановление акролеина сорбированным в водородом. Электродом-катализатором служил Pd-электрод с видимой поверхностью 22,26  $см^2$ , истинной поверхностью 3500  $см^2$ , который поглощал 3,14  $см^3$  водорода. Восстановление акролеина проводилось следующим образом: электрод поляризовался катодно или насыщался молекулярным водородом до потенциала обратимого водородного электрода, избыток водорода из раствора удалялся очищенным азотом, и при потенциале 0,02 В в ячейку вводился освобожденный от кислорода акролеин (0,2 мл). При этом наблюдалось изменение потенциала электрода во времени, указывающее на взаимодействие акролеина с сорбированным водородом. При введении акролеина в кислый электролит (рис. 2, кривая 3) наблюдается быстрое смещение потенциала электрода в анодную сторону до 0,06 В, затем медленное изменение его при 0,06—0,08 В и быстрый подъем, переходящий в площадку при потенциале 0,360 В. Первоначальное быстрое изменение потенциала электрода указывает на протекание

реакции между акролеином и адсорбированным водородом с небольшой энергией связи, задержка изменения потенциала в области 0,06—0,08 В характеризует взаимодействие акролеина с водородом, появляющимся на поверхности электрода в результате процесса диффузии  $H_{\text{адс}} \rightarrow H_{\text{адс}}$ ; последующее быстрое увеличение потенциала электрода указывает на взаимодействие акролеина с адсорбированным водородом, имеющим повышенную энергию связи. Следует обратить внимание на то, что конечное значение потенциала электрода, достигаемое при восстановлении на нем акролеина сорбированным водородом, совпадает с потенциалом, достигаемым электродом при адсорбции на нем акролеина и в

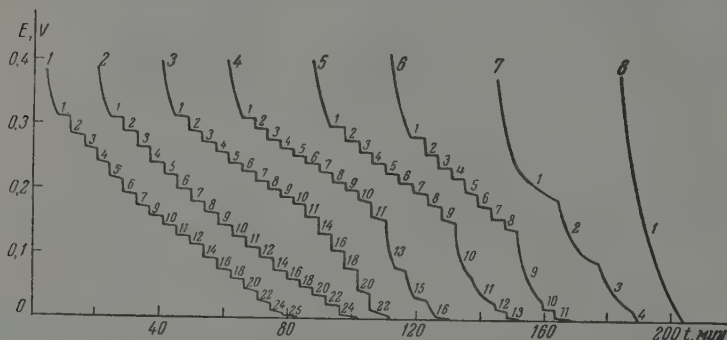


Рис. 3. Влияние отравления электрода ртутью на процесс электровосстановления акролеина в 0,1 N  $H_2SO_4$ : 1 — чистый электрод; 2 — 0,3; 3 — 1; 4 — 3; 5 — 10; 6 — 23; 7 — 70 и 8 —  $>100\%$  яда

области двойного слоя электрода (рис. 2, кривые 1, 3). Это совпадение указывает на то, что весь сорбированный водород на Pd-электроде является реакционноспособным по отношению к акролеину.

Скорость реакции восстановления акролеина адсорбированным водородом определялась по силе анодного тока, необходимого для снятия водорода с электрода при тех же потенциалах, при которых его снимает акролеин (рис. 2, кривые 3, 4), и расчет показал, что акролеин реагирует с адсорбированным водородом с незначительной скоростью (за первые 10 мин. поглощает 0,42  $см^3$  водорода). При этом лимитирующей является стадия диффузии адсорбированного водорода на поверхность электрода. В щелочной среде восстановление акролеина сорбированным водородом не изучалось, так как в ней акролеин очень быстро полимеризуется.

**Электровосстановление акролеина.** Электровосстановление акролеина изучалось путем снятия поляризационных кривых и проведено в зоне до обратимого водородного потенциала, что было возможно благодаря большой истинной поверхности электрода (3200  $см^2$ ). Это упростило картину процесса, т. е. была исключена стадия выделения молекулярного водорода. Акролеин вводился в область двойного слоя электрода при потенциале 0,6 В, и после достижения постоянного значения потенциала электрода включалась катодная поляризация. Результаты опытов изображены на рис. 3, 4. Цифры над площадками указывают силу тока в миллиамперах, при которых сохраняется данный потенциал. Электровосстановление акролеина в кислой среде (рис. 3, кривая 1) при силе тока 1 мА начинается при потенциале 0,310—0,308 В, скорость процесса растет по мере увеличения поляризации, но процесс сопровождается торможением, так как площадки наклонны и коэффициент уравнения Тафеля  $b = \partial E / \partial \lg i$  растет по мере приближения к потенциалу обратимого водородного электрода. В щелочной среде нам удалось провести

один опыт по электровосстановлению акролеина, и оказалось, что при силе тока 1 мА процесс начинается при потенциале 0,150 В (рис. 4, кривая 7) и протекает с большим торможением. Сравнение скорости электровосстановления акролеина при потенциале обратимого водородного электрода показывает, что скорость процесса в кислой среде в шесть раз больше, чем в щелочной.

Для выяснения причин торможения и установления механизма электровосстановления акролеина нами изучено влияние отравления Pd-электрода атомарными ртутью и мышьяком в кислой среде на этот процесс. При этом перед отравлением мышьяком электрод имел истинную

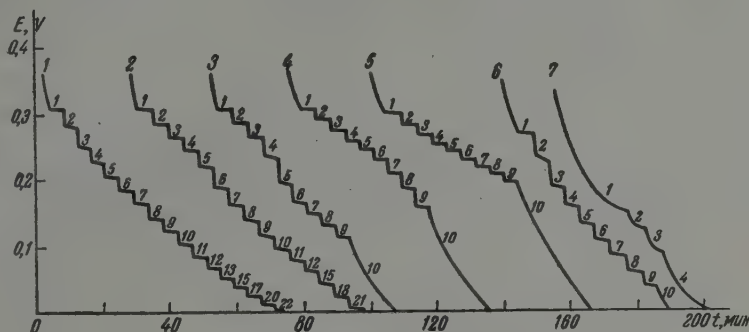


Рис. 4. Влияние отравления электрода мышьяком на процесс электровосстановления акролеина в 0,1 N  $H_2SO_4$ : 1 — чистый электрод; 2 — 0,1—0,3; 3 — 3; 4 — 10; 5 — 25 и 6 —  $>100\%$  яда; 7 — электровосстановление акролеина в 0,1 N KOH

поверхность  $3600 \text{ см}^2$ , а перед отравлением ртутью —  $3200 \text{ см}^2$ . Методы отравления описаны выше. Количество яда на электроде контролировалось до и после отравления по сорбционной способности электрода к водороду (по рис. 1), поскольку в процессе работы обнаружилось, что во время очистки электрода от акролеина при анодной и катодной поляризации вместе с акролеином происходит и удаление яда (особенно мышьяка).

Влияние ртути на процесс электровосстановления акролеина (рис. 3) выразилось в том, что по мере увеличения яда на электроде меняется вид поляризационных кривых. Потенциал начала электровосстановления при отравлениях 0,3—23% почти не меняется, а при дальнейших отравлениях — понижается. Скорость электровосстановления при отравлениях 0,3—1% уменьшается незначительно, при отравлении 3% резко падает. Последующие отравления приводят к дальнейшему уменьшению скорости процесса, и на полностью отравленном электроде процесс не идет. Кинетика процесса электровосстановления не подчиняется уравнению Тафеля ( $b > 0,130$  и растет по мере увеличения поляризации; лишь при отравлении 3% в области потенциалов в 0,310—0,190 В,  $b = 0,113$ ). При отравлениях 3—23% процесс электровосстановления более ярко выражен в области потенциалов 0,310—0,150 В, а при более катодных потенциалах наблюдается резкое торможение процесса. При отравлении электрода ртутью на 70% наблюдается сильное торможение, и скорость процесса электровосстановления в шесть раз меньше, чем на чистом электроде.

Влияние отравления Pd-электрода мышьяком на процесс электровосстановления акролеина (рис. 4) при отравлениях 0,1—0,3% напоминает действие ртути, а при дальнейших отравлениях значительно отличается. Потенциал начала электровосстановления по мере отравления электрода не меняется и лишь на электроде, отравленном большим избытком мышьяка, снижается. Скорость электровосстановления меняется своео-



бразно: отравления 0,1—0,3% снижают ее незначительно, при отравлении 3% она снижается более, чем вдвое; при дальнейших отравлениях — не меняется. Даже на электроде, отравленном избытком мышьяка (наличие кристаллической структуры мышьяка), процесс идет с той же скоростью. Кинетика процесса электровосстановления акролеина на электроде при всех отравлениях его мышьяком не подчиняется уравнению Тафеля. Отравление мышьяком своеобразно влияет и на торможение. При отравлениях 0,1—0,3% торможение процесса более резко выражено в области потенциалов 0,025—0,0 V; при отравлении 3% — в области 0,110—0,0 V, а при последующих отравлениях происходит сдвиг границы торможения в анодную сторону. На электроде, отравленном избытком мышьяка, процесс электровосстановления акролеина протекает при потенциалах 0,260—0,0 V и сопровождается торможением во всей области потенциалов.

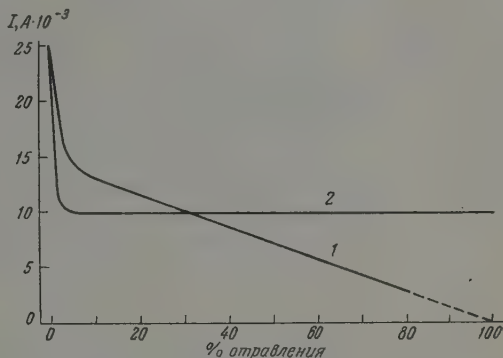
О механизме восстановления и электровосстановления акролеина на Pd-электроде. При исследовании процессов восстановления и электровосстановления органических веществ на мембранном палладиевом электроде М. Штакельберг и П. Вебер [10] пришли к заключению, что каталитическое восстановление на Pd-катоде и электровосстановление протекают по электронному механизму. По мнению этих авторов, при каталитическом восстановлении сначала молекулы органического вещества забирают электроны от водорода, а затем реагируют с протонами, и скорость ионизации водорода  $H \rightarrow H^+ + e^-$  определяет общую скорость процесса восстановления. Доказательством этого механизма они считают независимость скорости восстановления от pH среды и то обстоятельство, что потенциал Pd-катада, насыщенного водородом, под действием органического вещества тотчас же смещается в анодную сторону до потенциала восстановления этого вещества, и при этом не происходит выделения водорода. Само это утверждение содержит противоречие: какой потенциал следует считать потенциалом восстановления вещества? На Pd-электроде ранее было исследовано восстановление диметилацетиленилкарбинола [11], и оказалось, что процесс протекает по водородному механизму, так как скорость восстановления в кислой среде в 4,6 раза больше, чем в щелочной, зависит от энергии связи адсорбированного водорода и лимитируется скоростью диффузии  $H_{\text{адс}} \rightarrow H_{\text{дс}}$ . В случае восстановления акролеина сорбированным водородом в кислой среде характер изменения потенциала такой же, как и при восстановлении диметилацетиленилкарбинола — также имеются три области изменения потенциала: сначала акролеин восстанавливается адсорбированным водородом с небольшой энергией связи; затем — водородом, появляющимся на поверхности электрода в результате процесса диффузии  $H_{\text{адс}} \rightarrow H_{\text{дс}}$ , и скорость этого процесса лимитирует скорость восстановления; и, наконец, — водородом с повышенной энергией связи (рис. 2, кривая 3). Сравнение экспериментальных данных дает основание заключить, что и акролеин восстанавливается сорбированным водородом по водородному механизму.

Экспериментальные данные по электровосстановлению акролеина тоже противоречат выводу этих авторов, поскольку результаты настоящего исследования показали, что на электроде, отравленном большим избытком мышьяка, процесс протекает со скоростью в два раза меньшей, чем на чистом электроде, а на электроде, отравленном ртутью на 100%, процесс полностью прекращается, что видно из рис. 5, на котором изображена зависимость скорости электровосстановления акролеина от степени отравления электрода ртутью и мышьяком. Но ртуть и мышьяк, как правило, подавляют процесс, идущий через адсорбированный водород, и оставляют электронный механизм (усиливая или ослабляя его). Следовательно, электровосстановление акролеина в кислой среде протекает по смешанному механизму: и через адсорбированный водород и по электронному меха-



низму. Резкое уменьшение скорости электровосстановления акролеина при отравлении электрода ртутью и мышьяком на 3% позволяет заключить, что процесс электровосстановления по водородному механизму протекает не на всей поверхности электрода, а лишь на активных ее центрах. В щелочной среде электровосстановление акролеина идет при потенциалах 0,150—0,0 V с большим торможением: скорость его в шесть раз меньше, чем в кислой среде. Это дает основание заключить, что электровосстановление акролеина в щелочной среде протекает лишь по водородному механизму.

Рис. 5. Влияние отравления электрода: 1 — ртутью и 2 — мышьяком на скорость электровосстановления акролеина



Для решения вопроса о механизме начальной стадии электровосстановления акролеина в кислой среде вернемся к рис. 3, 4. Из них видно, что по мере отравления электрода ртутью и мышьяком (до отравления 23—25%) почти не меняется потенциал начала электровосстановления, но наблюдается смещение границы торможения. Это позволяет заключить, что процесс на чистом электроде начинается по электронному механизму, и по мере появления адсорбированного водорода на поверхности электрода происходит торможение вследствие смены механизма процесса (водород занимает поверхность электрода, выключая центры, на которых ранее шел процесс по электронному механизму). Для выяснения действия ядов на тот или иной механизм электровосстановления акролеина рассмотрим влияние степени отравления электрода ртутью и мышьяком на процесс электровосстановления при одинаковых потенциалах. Действие ртути изображено на рис. 6. Отравление 0,3% приводит к увеличению скорости электровосстановления при потенциалах 0,250—0,200 V и к уменьшению при потенциалах 0,150—0,0 V. Но в таких количествах ртуть уменьшает энергию связи адсорбированного водорода. Следовательно, уменьшение энергии связи адсорбированного водорода, имеющего до этого повышенную энергию связи, ускоряет процесс электровосстановления акролеина по водородному механизму, а уменьшение энергии связи водорода, имеющего до этого небольшую энергию связи, приводит к уменьшению скорости. Таким образом, в процессе электровосстановления акролеина по водородному механизму наиболее реакционноспособным является водород с какой-то определенной энергией связи. При дальнейших отравлениях ртуть десорбирует водород с поверхности электрода, и следовало бы ожидать уменьшения скорости электровосстановления акролеина. Однако при отравлении 1% наблюдается ускорение процесса при потенциалах 0,25—0,05 V, а при последующих отравлениях скорость уменьшается при всех потенциалах. Это, очевидно, можно объяснить тем, что существует какое-то оптимальное отношение атомов Pd и Hg, которое вызывает ускорение процесса по электронному механизму. Нарушение этого соотношения при последующих отравлениях электрода ртутью при-

водит к подавлению процесса электровосстановления по электронному механизму.

Влияние отравления электрода мышьяком на скорость электровосстановления акролеина при равных потенциалах изображено на рис. 7.

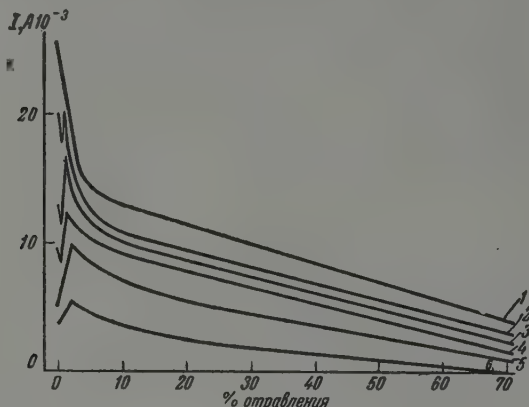


Рис. 6. Зависимость скорости электровосстановления акролеина от степени отравления электрода ртутью при потенциалах: 1—0; 2—0,05; 3—0,1; 4—0,15; 5—0,2 и 6 — 0,25 V

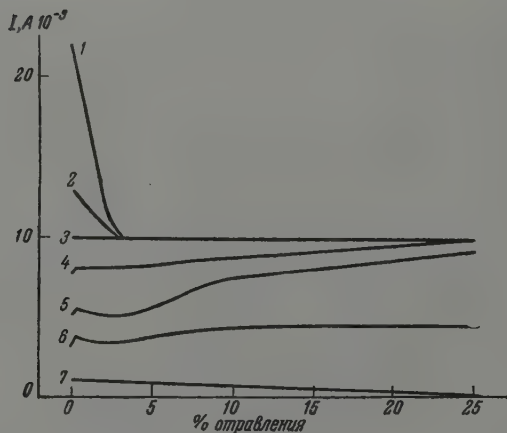


Рис. 7. Зависимость скорости электровосстановления акролеина от степени отравления электрода мышьяком при потенциалах: 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,15; 5 — 0,2; 6 — 0,25; 7 — 0,30 V

Из него видно, что отравление 0,3% (мышьяк уменьшает энергию связи  $H_{адс}$ ) вызывает увеличение скорости электровосстановления при потенциалах 0,250—0,150 V и уменьшение ее при потенциалах 0,050—0,0 V. При потенциале 0,100 V скорость не изменяется. Это еще раз указывает, что наиболее активен водород с определенной энергией связи. При отравлении 3% при всех потенциалах (исключая 0,100 V) наблюдается уменьшение скорости. Это можно объяснить тем, что процесс электровосста-

новления по водородному механизму прекратился и идет лишь по электронному механизму.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что электровосстановление акролеина на Pd-электроде в области до обратимого водородного потенциала начинается по электронному механизму, появление адсорбированного водорода с большой энергией связи приводит к торможению процесса, а водород со средней энергией связи вызывает смену механизма электровосстановления — начинается процесс по водородному механизму. Наиболее реакционноспособным является адсорбированный водород в области потенциалов 0,150—0,80 V (здесь менее выражено торможение). Появление водорода с пониженной энергией связи также вызывает торможение процесса электровосстановления уже по водородному механизму. Торможение процесса электровосстановления на Pd-электроде может вызываться еще и тем, что при поляризации по мере приближения к потенциалу обратимого водородного электрода происходит насыщение палладия водородом [11]. Но в случае электровосстановления акролеина этот эффект мало выражен, поскольку изменение потенциала электрода после отключения поляризации показывает, что на электроде водорода очень мало (потенциал быстро смещается в анодную сторону до значения 0,360 V). Причиной торможения при электровосстановлении акролеина может быть появление прочно адсорбирующихся продуктов реакции, но это не основная причина.

### Выводы

1. В кислой среде восстановление акролеина сорбированным водородом протекает по водородному механизму, а электровосстановление — по электронному и через адсорбированный водород. В щелочной среде электровосстановление протекает по водородному механизму.
2. Ртуть подавляет процесс электровосстановления полностью, а мышьяк — только водородный механизм.
3. Показана специфика действия ядов на водородный и электронный механизмы электровосстановления акролеина в зависимости от степени отравления Pd-электрода.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила  
15.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 2, 174, 1934.
2. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 3, 791, 1935.
3. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 5, 773, 1936.
4. А. И. Шлыгин, Тр. Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322—334.
5. Справочник химика, т. 2, стр. 282, Госхимиздат, 1951.
6. Б. В. Эршлер, Acta phys. chim. URSS, 7, 327, 1937.
7. R. G. Dodd, N. Hasker, J. Elektrochem. Soc., 104, 700, 1957.
8. А. И. Шлыгин, Уч. зап. Казахск. гос. ун-та, 13, 139, 1951.
9. Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 32, 164, 1958.
10. M. Stackelberg, P. Weber, Z. Elektrochem., 56, 806, 1952.
11. А. В. Шашкина, Вестн. МГУ, № 5, 135, 1958.

STUDIES IN THE REDUCTION AND ELECTROREDUCTION OF ORGANIC  
SUBSTANCES ON A Pd ELECTRODE.

## I. REDUCTION AND ELECTROREDUCTION OF ACROLEIN

*A. V. Shashkina and I. I. Kulakova (Moscow)*

## S u m m a r y

The results are presented of an investigation of the adsorption, reduction and electroreduction of acrolein on a Pd electrode. It has been shown that the reduction by adsorbed hydrogen in acid medium proceeds according to the hydrogen mechanism, whereas electroreduction takes place both by adsorbed hydrogen and electronic mechanisms. In alkaline medium electroreduction proceeds according to the hydrogen mechanism. Mercury has been shown to completely suppress the electroreduction process and arsenic only the hydrogen mechanism. It has been shown that poisons have a specific effect on the hydrogen and electronic mechanisms of electroreduction, depending upon the degree of poisoning of the electrode.

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ С БИПОЛЯРНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ В ВИДЕ КОМПЛЕКСА КРУГОВЫХ ЦИЛИНДРОВ

*В. Г. Фомичев и В. П. Машовец*

В практике промышленного электролиза встречаются случаи, когда в среде электролита содержатся соприкасающиеся или несоприкасающиеся друг с другом проводящие (металлические) включения, которые могут служить биполярными электродами.

Намп был уже рассмотрен частный случай — единичный поляризующийся проводящий цилиндр и шар во внешнем однородном электрическом поле [1]. Если в однородное поле введен не единичный цилиндр, а целый комплекс не соприкасающихся друг с другом проводящих цилиндров или шаров, то такие включения изменяют общую электропроводность системы.

Аналитическое решение задачи об электропроводности таких систем предложено в свое время Максвеллом, Релеем, Рунге. Позже влияние непроводящих включений на суммарную проводимость среды было установлено одним из нас методом графического построения поля и экспериментально [2]. Этот же метод может быть использован и для очень хорошо проводящих (металлических) включений, сопротивлением которых можно пренебречь по сравнению с сопротивлением среды. Очевидно, что если функция потенциала подчиняется уравнению Лапласа, то ему же подчиняется и функция потока. Отсюда следует, что для двух геометрически подобных полей линии потока одного поля являются эквипотенциальными линиями второго поля, получаемого из первого путем замены граничных эквипотенциальных линий на силовые, а граничных силовых — на эквипотенциальные.

Рассмотрим относительное изменение проводимости среды при замене непроводящих цилиндрических включений на высокопроводящие. На рис. 1 приведена заимствованная из [2] графически построенная картина поля элементарной ячейки при гексагональном расположении включений: отношение сторон элементарной ячейки  $b : a = \sqrt{3}$ , расстояние между осями цилиндров задано:  $d = 2,2 r$ , где  $r$  — радиус цилиндра. Если контуры  $ABC$  и  $DEF$  — изоляторы, а  $AF$  и  $CD$  — граничные эквипотенциальные линии (поле № 1), то ток вдоль стороны  $b$  обтекает непроводящие цилиндры (пунктирные линии — линии тока). Замена граничных условий на противоположные, т. е.  $ABC$  и  $DEF$  — на граничные эквипотенциальные линии, а  $AF$  и  $CD$  — на изоляторы (поле № 2), приводит к цилиндрическим проводящим включениям в поле, направленном вдоль стороны  $a$  (сплошные линии — линии тока).

Относительная проводимость элементарной ячейки поля № 1, как показано в [2],

$$K_1 = \frac{K'_c}{K_0} = \frac{z \sqrt{3}}{w}, \quad (1)$$

где  $K'_0$  — проводимость при отсутствии включений,  $K'_c$  — проводимость при наличии включений,  $z$  — число силовых трубок,  $w$  — число эквипотенциальных линий в ячейке (по рис. 1, для поля № 1,  $z = 4$ ,  $w = 47$ ).

Для поля № 2 величина  $z = 4$  есть число эквипотенциальных линий, а  $w = 47$  — число трубок тока. Повторяя для этого случая вывод, при-



веденный в [2], найдем, что относительная проводимость ячейки поля № 2

$$K_2 = \frac{K_c''}{K_0''} = \frac{w}{z\sqrt{3}} = \frac{1}{K_1}. \quad (2)$$

Таким образом, относительная проводимость в присутствии проводящих включений равна относительному сопротивлению при наличии непроводящих включений. В [2] было экспериментально показано, что при наличии непроводящих шарообразных включений до степени заполнения  $p = 0,7$ , а цилиндрических — до  $p = 0,4$  относительная электропроводность выражается уравнением

$$K_1 = 1 - 1,78p + p^2. \quad (3)$$

Согласно [2], при наличии очень хорошо проводящих включений при тех же степенях заполнения получим

$$K_2 = \frac{1}{1 - 1,78p + p^2}. \quad (4)$$

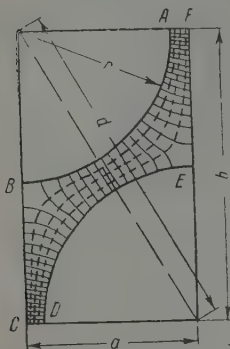


Рис. 1. Картина поля элементарной ячейки при  $d = 2,2r$

Все изложенное справедливо лишь в отсутствие поляризации. Такими практически неполяризующимися включениями являются, например, капли металла — натрия, магния, алюминия, взвешенные в соответствующих расплавленных электролитах. На такой капле, работающей как биполярный электрод, происходит выделение металла на катодном и растворение на анодном участках биполярного электрода. При этом катодная и анодная поляризации практически равны нулю.

Если проводящие включения служат поляризующимися биполярными электродами, то, заменяя, как уже предлагалось [1], поляризацию условным «удельным поляризационным сопротивлением» и распространяя его по всему объему включения, можно приблизительно подсчитать электропроводность системы в целом, используя уравнения Максвелла, Релея или Рунге для проводимости гетерогенных сред.

Рассмотрим биполярный электрод в виде ансамбля круговых цилиндров, находящихся под одним потенциалом во внешнем однородном поле (рис. 2). На практике это может встретиться, например, в случае применения сетчатой диафрагмы, разделяющей анодное и катодное пространства в электролитах для получения натрия. Распределение тока на биполярном электроде, а также участие биполярного электрода в прохождении тока через электролизер зависят от электрохимических (поляризация, электропроводность раствора) и геометрических факторов.

В данной работе в качестве переменных геометрических параметров выбраны расстояния между осями цилиндров вдоль (ось  $y$ , расстояние  $\Delta y$ ) и поперек (ось  $x$ , расстояние  $\Delta x$ ) внешнего поля. Чтобы представить общую картину поля, достаточно, пользуясь принципом симметрии, рассмотреть часть поля, ограниченную на рис. 2 штриховой линией. Ввиду сложности аналитического решения такой системы, особенно с учетом по-

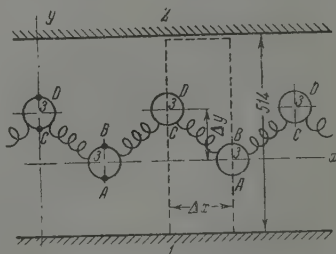


Рис. 2. Схема расположения электродов: 1, 2 — основные анод и катод соответственно; 3 — цилиндры биполярного электрода

ляризации электродов и электропроводности раствора, нами был применен экспериментальный метод с применением постоянного и переменного токов. Описание методики приведено ранее [3—5].

В наших опытах биполярный электрод состоял из двух полуцилиндров радиуса 25 мм, соединенных накоротко, что обеспечивало равенство потенциала на них. Условимся называть катодом биполярного электрода полуцилиндр, ближайший к основному \* аноду, а анодом — полуцилиндр, ближайший к основному катоду. Такие названия характеризуют основную функцию каждого полуцилиндра, хотя, как увидим далее, на обоих полуцилиндрах в большинстве случаев имеются и катодно и анодно работающие участки.

### Экспериментальная часть

Опыты проводились с растворами: № 1 — 75 г/л  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; № 2 — 75 г/л  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 100 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; № 3 — 75 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 15 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , характеристика которых и поляризационные кривые приведены ранее [4]. Материал основных и биполярных электродов один и тот же: в растворах № 1 и 2 — медь, в растворе № 3 — никель.

Опыты проводились при плотности тока на основных электродах 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , кроме опыта 5 табл. 1 (1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Экспериментальные данные сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты опытов при расстоянии между осями полуцилиндров по оси  $x$ , равном 153 мм

№ опыта	Расстояние между осями полуцилиндров по оси $y$ , мм	№ раствора	В первичном поле		Во вторичном поле				Участие биполярного электрода в прохождении тока через ячейку, %	
			ток на одном электроде биполярного электрода, $\text{mA}$	длина участка, мм	ток на катодном биполярного электрода, $\text{mA}$	длина участка, мм	ток на аноде биполярного электрода, $\text{mA}$	длина участка, мм	в первичном поле	во вторичном поле
1	0	2	49,5	39,3	19,2	48,5	19,2	30,1	64,7	25,1
			49,5	39,3	19,2	30,1	19,2	48,5		
2	50	2	78,0	52,0	33,6	55,0	39,5	45,5	65,2	27,1
			21,7	26,6	1,68	23,6	7,98	33,1		
3	100	2	94,4	60,0	54,7	60,6	55,5	52,0	67,0	36,8
			7,86	18,6	0,9	18,0	0,47	26,6		
4	150	2	105,2	78,6	60,4	78,6	64,1	58,0	68,8	41,1
			0	0	0	0	1,64	20,6		
5*	50	3	7,8	52,0	0,53	46	0,54	46,0	65,2	4,63
			2,17	26,6	0,18	32,6	0,17	32,6		
6	50	3	78,0	52,0	41,1	46,5	41,1	51,0	65,2	27,9
			21,7	26,6	1,59	32,1	1,6	27,6		
7	150	3	105,2	78,6	71,1	59,0	71,1	62,0	68,8	46,5
			0	0	0,88	29,6	0,13	16,6		

Примечание. В верхней строке каждого опыта дан прямой ток, в нижней — обратный; \* — плотность тока на основных электродах 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Из табл. 1 и 2 видно, что доля тока, проходящего через биполярный электрод, во вторичном поле всегда меньше, чем в первичном (табл. 1), и зависит от электрохимического фактора: с увеличением электропроводности раствора (в табл. 2 ср. опыты 1 и 2 с опытами 3 и 4) и поляризации (в табл. 1 ср. опыты 5 и 6) уменьшается доля тока через биполярный электрод.

Особенно сильно выражено влияние поляризации в опыте 5 табл. 1, где электроды работают в области высоких поляризуемостей, что и вызвало резкое снижение токовой нагрузки биполярного электрода.

\* Под основными электродами, как и ранее [6], будем понимать электроды, которые создают электрическое поле в системе, включающей и биполярные электроды.

Таблица 2

Результаты опытов при расстоянии между осями полуцилиндров по оси  $x$ ,  
равном 76 мм

№ опыта	Расстояние между осями полуцилиндров по оси, мм	№ раствора	Ток на катоде биполярного электрода, мА	Длина участка, мм	Ток на аноде биполярного электрода, мА	Длина участка, мм	Участие биполярного электрода в прохождении тока через ячейку, %
1	50	1	58,2 5,3	55,6 23,0	58,8 5,5	52,6 26,0	83,7
2	100	1	71,0 0	78,6 0	72,0 0	78,6 0	94,1
3	50	2	29,8 0,1	48,6 30,0	37,9 8,0	44,6 34,0	49,7
4	100	2	44,7 0,4	52,6 26,0	46,4 2,5	50,6 28,0	61,8
5	50	3	38,0 0,9	48,6 30,0	37,3 0,9	50,6 28,0	52,5
6	100	3	49,4 1,0	50,6 28,0	52,0 3,0	55,6 23,0	69,3

Примечание. В верхней части каждого опыта дан прямой ток, в нижней — обратный.

В качестве примера на рис. 3 приведена картина поля опыта 5 табл. 1 и, для сравнения с ней, на рис. 4 — картина поля, снятая в растворе № 1 при плотности тока на основных электродах 10 мА/см<sup>2</sup>.

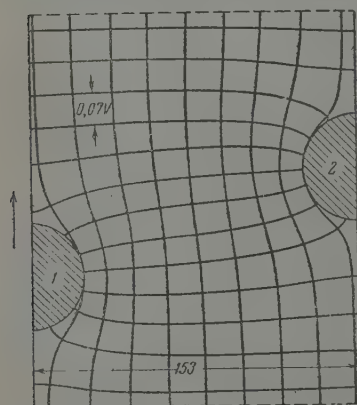


Рис. 3. Картина поля в растворе № 3 с никелевыми электродами: 1 — катод; 2 — анод биполярного электрода. Направление внешнего поля показано стрелкой

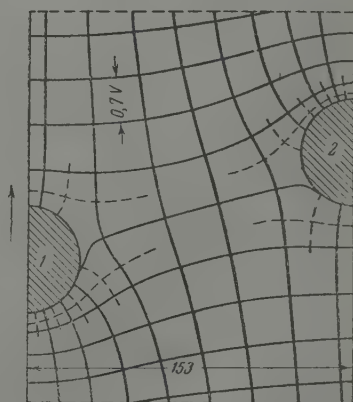


Рис. 4. Картина поля в растворе № 1 с медными электродами: 1 — катод; 2 — анод биполярного электрода. Направление внешнего поля показано стрелкой

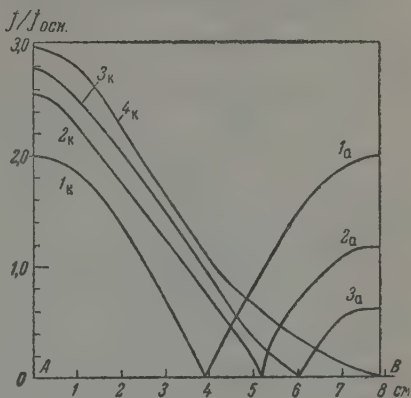
Растворы № 1 и 3 близки по проводимости, но сильно различаются по ходу поляризационных кривых.

Вследствие малой поляризации меди в растворе № 1 поле рис. 4 мало отличается от первичного, причем около 50% тока проходит через биполярный электрод, в то время как в растворе № 3 соответствующая доля тока составляет только 4,57%.

Из табл. 1 и 2 также видно, что участие биполярного электрода в прохождении тока через электролизер зависит от геометрических факторов. Уменьшение  $\Delta x$ , а также увеличение  $\Delta y$  приводит к увеличению доли тока, проходящего через биполярный электрод.

В первичном поле ток на биполярном электроде распределен крайне неравномерно: как на катоде, так и на аноде биполярного электрода имеются участки с обратными по знаку токами (катодным и анодным). На рис. 5 даны кривые распределения тока на одном полуцилиндре, полученные экспериментально на переменном токе при  $x$ , равном 153 мм. Расстояние  $\Delta y$  переменнo; как видно из рис. 5 и табл. 1 (графы 3 и 4), с увеличением этого расстояния уменьшается величина участка с обрат-

Рис. 5. Первичное распределение плотности тока на одном (катодном) полуцилиндре при расстоянии  $\Delta y$ : 1 — 0; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 150 мм. Индексы к и а — плотность катодного и анодного тока



ным током, а также ток на этом участке (на катоде уменьшается анодный ток, на аноде — катодный). Одновременно прямой ток увеличивается, и при достаточно большом расстоянии  $\Delta y$  катодный полуцилиндр по всей своей поверхности работает как катод (кривая 4к).

Во вторичном поле распределение тока на катоде и аноде биполярного электрода и соответствующее изменение участков зависят от соотношения катодной и анодной поляризации.

Из рис. 6, где приведены кривые распределения тока на электродах в растворах № 1, 2 и 3 при плотности тока на основных электродах 10 мА/см<sup>2</sup>, и табл. 1 видно следующее: если катодная поляризация боль-

Рис. 6. Распределение плотности тока на: I — катоде и II — аноде биполярного электрода, расстояние  $\Delta x = 153$  мм,  $\Delta y = 50$  мм. Номера на кривых 1, 2 и 3 соответствуют номерам растворов, кривая 4 — первичное распределение; индексы к и а — катодное и анодное распределение соответственно

ше анодной (раствор № 2), то на катоде катодный участок во вторичном поле больше соответствующего участка катода в первичном поле, а на аноде — наоборот. Если анодная поляризация больше катодной (раствор № 3), то на катоде катодный участок меньше соответствующего участка в первичном поле, а на аноде — наоборот.

Во вторичном поле наблюдается уменьшение как прямого, так и обратного токов через биполярный электрод, причем обратный ток умень-

шается в большей степени, чем прямой (рис. 6, ср. также графы 5 и 7 с графой 3, табл. 1).

Интересным представляется поведение биполярного электрода при расстояниях  $\Delta y = 150$  мм  $\Delta x = 76$  мм и при плотности тока на основных электродах  $1 \text{ mA/cm}^2$ . В первичном поле на катоде и аноде биполярного электрода наблюдается только прямой ток. Во вторичном поле появляются участки с обратными токами (рис. 7). Аналогично ведет себя и медный электрод в растворе № 2. Это можно объяснить следующим образом. В первичном поле в растворе между полуцилиндрами проходит ничтожно малый ток, т. е. почти весь ток ячейки прохо-

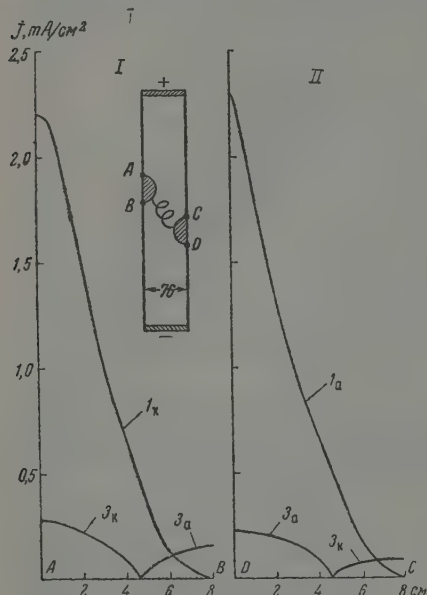


Рис. 7. Распределение плотности тока на: I — катоде и II — аноде биполярного электрода,  $\Delta x = 76$  мм,  $\Delta y = 150$  мм. Остальные обозначения те же, что и на рис. 6

дит через биполярный электрод. Во вторичном поле вследствие поляризации электрода увеличивается ток в растворе, минуя полуцилиндры, что и вызывает появление новых участков на электроде.

### Выводы

1. Методом графического построения определена проводимость среды, заполненной проводящими цилиндрами и шарами.

2. Экспериментально рассмотрен частный случай биполярного электрода — цилиндры под одним потенциалом (металлическая диафрагма) во внешнем однородном поле. Определена доля участия биполярного электрода в передаче тока и распределение тока на разных участках электрода.

Ленинградский  
технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила  
16.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Машовец, В. Г. Фомичев, Ж. физ. химии, 34, 1795, 1960.
2. В. П. Машовец, Ж. прикл. химии, 24, 353, 1951.
3. В. П. Машовец, Г. В. Форсблом, Ж. прикл. химии, 27, 280, 1954.
4. В. Г. Фомичев, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 46, 1958.
5. R. Piontelli G. Bianchi, Gaz. Chimica Italiana, 646, 864, 1949.
6. В. П. Машовец, В. Г. Фомичев, Ж. физ. химии, 34, 2587, 1960.

### INVESTIGATION OF A SYSTEM WITH POLAR ELECTRODES IN THE FORM OF A CIRCULAR CYLINDER COMBINATION

V. G. Fomichev and V. P. Mashovets (Leningrad)

### Summary

The conductivity of a medium filled with conducting cylinders and spheres was determined by a graphic method. The particular case of a bipolar electrode in the form of cylinders at a single potential (metal membrane) in an external homogeneous field was investigated experimentally. The contribution of the bipolar electrode to the current flow and the distribution of the current over different sites of the electrode have been determined.



К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО  
КАТАЛИЗАТОРА

З. А. Маркова и Т. И. Андрианова

Структура естественных алюмосиликатов, встречающихся преимущественно в виде кристаллических образований, изучена сравнительно хорошо, что связано с возможностью применения рентгеноструктурного анализа. Некоторые авторы применяли этот метод к изучению мелкодисперсных синтетических алюмосиликатов, представляющих наибольший интерес с точки зрения катализа [1—3]. Предпринимались попытки использования термографического метода для изучения структуры алюмосиликатных катализаторов [4]. Большое количество работ посвящено изучению природы активных центров алюмосиликатных катализаторов и механизму их каталитического действия [5, 6]. Работами ряда исследователей заложены основы анализа структуры алюмосиликатов при помощи инфракрасных спектров поглощения.

В настоящей работе сделана попытка использовать инфракрасные спектры поглощения для выяснения вопроса, является ли алюмосиликатный катализатор механической смесью водных окислов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , или технология его приготовления приводит к образованию новой структуры с полиморфным замещением некоторого числа катионов  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ . С этой целью была проведена серия опытов с искусственно приготовленным алюмосиликатом и его компонентами.

Свежеприготовленные отдельным способом гели\*  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после тщательной промывки делились на две порции. Первые порции  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  просушивали, прокаливали при  $500^\circ$  и употребляли для анализа и приготовления механической смеси окислов. Вторые порции окислов после промывки смешивали в определенных пропорциях; после прокаливания при  $500^\circ$  из смеси получали образцы алюмосиликата с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (вес. %): 10, 20, 30, 50.

В работе использовался инфракрасный спектрограф ИКС-12. Спектры поглощения получены в рабочем диапазоне призм из  $\text{NaCl}$  с применением матированного зеркала, уменьшающего рассеяние. Образцы для анализа готовились напылением в воздухе мелкодисперсного порошка исследуемого вещества на матированную поверхность пластинки из  $\text{NaCl}$ .

Спектральная картина получилась одинаковой для всех приготовленных образцов алюмосиликата. Поэтому здесь приведены данные только для алюмосиликата, содержащего 50 вес.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На рис. 1 приведены спектры алюмосиликата (с 50%-ным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), механической смеси того же состава и компонентов.

Как видно из рис. 1, спектр механической смеси (кривая 3) складывается аддитивно из спектров окислов (кривые 1 и 2). Действительно, в спектре механической смеси, кроме полос в области  $9,5 \mu$  и  $12,5 \mu$ , соответствующих колебаниям  $\text{Si} - \text{O}$  в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$ , присутствует полоса около  $11 \mu$ , характерная для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, пропускание в длинноволновой области спектра (свыше  $11 \mu$ ) резко понижено по сравнению со спектром  $\text{SiO}_2$ .

В противоположность спектру механической смеси (кривая 3), спектр алюмосиликата (кривая 4) не является наложением спектров  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

\* Исходный гель  $\text{SiO}_2$  готовился из 15%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  осаждением 10%-ным раствором  $\text{HCl}$ . Гель  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — из 15%-ного раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  — осаждением 10%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Более того, спектр алюмосиликата, сохраняя основные черты спектра силикагеля, имеет в области  $9,5 \mu$  менее размытую полосу поглощения, чем силикагель.

Таким образом, сравнение спектров на рис. 1 позволяет заключить, что приготовленный нами алюмосиликат не представляет механическую

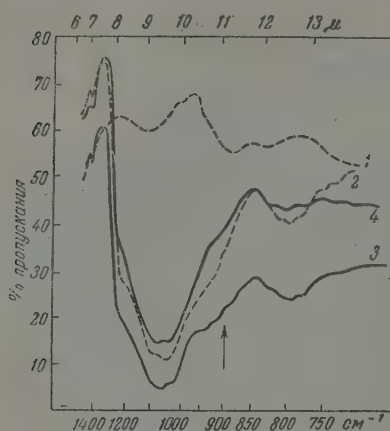


Рис. 1

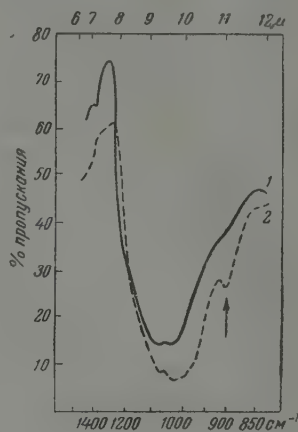


Рис. 2

Рис. 1. Сравнение спектра алюмосиликата со спектром механической смеси: 1 — спектр алюмогеля (толщина слоя образца  $0,20 \text{ мг/см}^2$ ); 2 — спектр силикагеля ( $0,20 \text{ мг/см}^2$ ); 3 — спектр механической смеси:  $0,20 \text{ мг/см}^2 \text{ SiO}_2 + 0,20 \text{ мг/см}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ; 4 — спектр алюмосиликата с 50%-ным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Рис. 2. Сравнение спектра алюмосиликата со спектром монтмориллонита: 1 — спектр алюмосиликата ( $0,39 \text{ мг/см}^2$ ); 2 — спектр бентонита (группа монтмориллонита) ( $0,42 \text{ мг/см}^2$ )

смесь окислов. Однако этим выводом не ограничивается исследование структуры алюмосиликатного катализатора при помощи инфракрасных спектров поглощения.

Имеющийся в литературе [1] материал по спектрам естественных алюмосиликатов позволяет связать наличие максимума поглощения в области  $11 \mu$  с присутствием в структуре силиката катиона  $\text{Al}^{3+}$  в шестерной конфигурации. Действительно, полоса в области  $11 \mu$  обладает большой интенсивностью в спектре огнеупорной глины — каолинита (где около 50% структуры составляют октаэдры  $\text{AlO}_6$ ) и совершенно отсутствует в спектрах полевых шпатов (где  $\text{Al}^{3+}$  находится только в четверной конфигурации). Интенсивность данной полосы, в согласии с процентным содержанием октаэдров  $\text{AlO}_6$ , падает в ряду: каолинит, галлуазит, монтмориллонит.

Таким образом, путем сравнения со спектрами естественных алюмосиликатов возможно оценить полуколичественно присутствие в исследуемом образце катиона  $\text{Al}^{3+}$  в шестерной конфигурации.

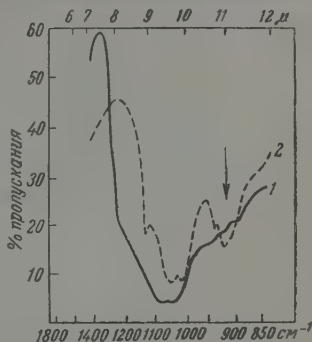
В спектре приготовленного нами алюмосиликата в области  $11 \mu$  имеется слабая полоса поглощения. Поэтому сравнение естественно было проводить со спектром монтмориллонита. Как видно из рис. 2, спектры их в интересующей нас области оказались сходными. Спектр же механической смеси окислов, как и следовало ожидать, ближе подходит к спектру каолинита (рис. 3)\*. Из рис. 2 можно заключить, что в нашем алюмосили-

\* При сравнении этих спектров не следует забывать, что каолинит — кристаллический силикат и его спектр в интересующей нас области имеет тонкую структуру в отличие от размытого спектра механической смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .

кате все же имеется некоторое количество катионов  $Al^{3+}$  в шестерной конфигурации. Это количество много меньше, чем в случае каолинита, и практически совпадает с монтмориллонитом.

Таким образом, анализ спектров поглощения позволяет прийти к выводу, что приготовленный нами катализатор не является механической смесью окислов, а, по-видимому, представляет собой структуру, схожую с монтмориллонитом, т. е. допускающую полиморфное замещение некоторого числа ионов  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  и одновременное существование незначительного числа ионов  $Al^{3+}$  в октаэдрах  $AlO_6$ .

Рис. 3. Сравнение спектра механической смеси со спектром каолинита: 1 — спектр механической смеси; 2 — спектр каолинита ( $0,40 \text{ мг/см}^2$ )



Особый интерес представляет использование данной методики при изучении промышленного алюмосиликатного катализатора.

Авторы пользуются случаем выразить сердечную благодарность члену-корреспонденту АН СССР С. З. Рогинскому за внимание и интерес к работе.

### Выводы

1. Показана возможность применения инфракрасных спектров поглощения к изучению некоторых вопросов структуры алюмосиликатного катализатора.

2. При помощи данной методики оказалось возможным подтвердить представления некоторых исследователей о сходстве структуры алюмосиликатного катализатора со структурой монтмориллонита.

Академия наук СССР  
Институт физической  
химии

Поступила  
16.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. U. H. Hofman, K. S. Endell, D. Wilm, *Angew. Chemic*, **30**, 539, 1934.
2. К. В. Топчиева, Г. М. Панченко, Н. Г. Зырин, *Вестн. Моск. ун-та*, **6**, 91, 1948.
3. W. T. Barrett, M. G. Sanchez, J. G. Smith, *Филадельфийская конференция*, 1956.
4. Thomas J. Gray, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1341, 1957.
5. А. П. Баллод, К. В. Топчиева, *Успехи химии*, **20**, 1951.
6. К. Г. Миессеро, *Успехи химии*, **22**, 279, 1953.
7. J. M. Hunt, M. P. Wisherd, J. C. Bonham, *Analit. Chem.*, **22**, 1478, 1950.
8. W. D. Keller, J. H. Spotts, D. Z. Biggs, *Analit. Chem.*, **24**, 1253, 1952.
9. J. M. Hunt, D. S. Turner, *Analit. Chem.*, **25**, 1169, 1953.

### STRUCTURE OF AN ALUMOSILICATE CATALYST

Z. A. Markova and T. I. Andrianova (Moscow)

### Summary

It has been shown that infrared absorption spectra may be applied to studies of certain problems in the structure of an aluminosilicate catalyst. Using this method, the views of a number of workers as to the similarity between the structures of aluminosilicate catalysts and montmorillonite have been confirmed.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ДИФЕНИЛЭТАНА  
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

В. Л. Пикаева и Н. М. Эмануэль

При использовании процессов жидкофазного окисления для получения кислородсодержащих продуктов крайне важным является получение веществ, образующихся без разрыва скелета исходного углеводорода или же с разрывом ограниченного числа связей. Как правило, наряду с окислением углеродных атомов, идущим без разрыва C — C-связей, имеют место также процессы, связанные с разрывом цепочки углеродных атомов. Известно, например, что большая часть кислот при окислении *n*-парафинов образуется при окислительном разрыве C — C-связей. В зависимости от того, с какой целью проводится процесс окисления углеводорода, нужно либо интенсифицировать, либо, наоборот, затормозить процессы, приводящие к разрыву C — C-связи, т. е. необходимо уметь управлять этими процессами.

В связи с этим представляет большой интерес изучение механизма разрыва C—C-связи в процессах окисления. Парафиновые углеводороды нормального строения не слишком удобны с точки зрения изучения механизма разрыва C — C-связей, так как они содержат несколько, практически не различающихся по своим свойствам, довольно прочных связей  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ . Это приводит к разрыву цепочки с почти одинаковой вероятностью в нескольких местах и дает ряд изомерных соединений. Данное обстоятельство затрудняет изучение механизма процесса.

Поэтому для изучения механизма окисления C — C-связи удобнее взять углеводород с какой-либо ослабленной C — C-связью, по которой преимущественно и пойдет разрыв молекулы при окислении. Энергия связи C — C в этане равна 82,6 ккал/моль. Энергия разрыва этой связи может быть понижена в том случае, если с углеродным атомом связаны ароматические радикалы. Так, для разрыва C — C-связи в этилбензоле  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{CH}_3$  требуется уже 68 ккал/моль [1], а в симметричном дифенилэтаноле  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  лишь 58 ккал/моль [1], в то время как энергия связи  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  равна ~ 85 ккал/моль [2]. Поэтому в качестве объекта исследования нами и был выбран 1, 2-дифенилэтан, у которого концевые фенильные ядра сами по себе устойчивы к окислению и возможным местом атаки остаются только две метиленовые группы, а разрыв скелета углеводорода может происходить практически только по связи  $-\text{H}_2\text{C} \vdash \text{CH}_2$ .

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу изучения механизма окисления C — C-связи в дифенилэтаноле молекулярным кислородом с применением метода газового инициирования, позволяющего вести реакцию в более мягких температурных условиях. При окислении дифенилэтана принципиально возможно ожидать образования следующих соединений:

Без разрушения скелета исходной молекулы	С разрушением скелета исходной молекулы
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$ — diketон (бензил)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ — бензиловый спирт
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ — оксикетон (бензоин)	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ — монокетон (дезоксibenзоин)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ — бензальдегид
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}(\text{OON})\text{C}_6\text{H}_5$ — гидроперекись дифенилэтанола	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — бензойная кислота
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ — моноспирт	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}(\text{OH})\text{SH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ — диспирт (гидробензоин)	

На основании соотношения между этими продуктами можно судить о преобладающем направлении реакции, идущем либо с разрывом C—C-связи, либо без разрыва.

Окисление 1,2-дифенилэтана молекулярным кислородом в жидкой фазе при 175° изучали М. С. Эвентова и М. Г. Карапетян [3], которые установили, что продуктами окисления являются  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , смолы и небольшие количества муравьиной кислоты. Они предполагают, что процесс окисления идет через образование промежуточной дигидроперекиси дифенилэтила. При распаде дигидроперекиси, идущем с разрывом связей  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}[\text{OON}]\text{CH}[\text{OON}]-\text{C}_6\text{H}_5$ , образуется щавелевая кислота, а при распаде с разрывом связи  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{OON}]-\text{CH}[\text{OON}]-\text{C}_6\text{H}_5$  бензальдегид и бензойная кислота.

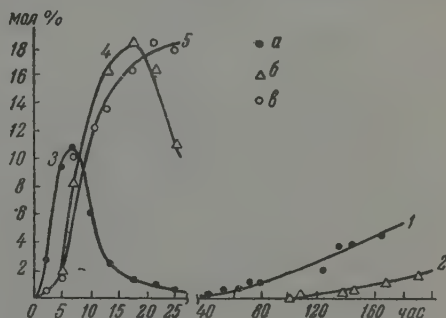
С. Р. Сергиенко и Н. Я. Черняк [4] изучали процесс окисления дифенилэтана при 110—140°. На основании соответствия количества поглощенного кислорода и количества образующейся гидроперекиси они считают, что в качестве промежуточного продукта образуется моногидроперекись, которая затем распадается, давая бензальдегид и бензиловый спирт.

### Экспериментальная часть

**Методика.** Опыты по окислению дифенилэтана кислородом проводились в стеклянной окислительной ячейке. Перекиси определялись йодометрически, путем прибавления к пробе 2 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 2 мл насыщенного спиртового раствора  $\text{KI}$ . Получаемый раствор оставлялся на ночь в полной темноте и выделившийся йод оттитровывался 0,01 *N* раствором тиосульфата натрия.

Спирты определялись спектрофотометрически в виде соответствующих нитритов [5]. С этой целью к пробе добавлялось 0,2 мл 5 *N*  $\text{HCl}$  и 0,5 мл 25%-ного раствора

Рис. 1. Кинетические кривые накопления продуктов реакции окисления дифенилэтана при 80° (кривые 1 и 2) и 135° (3, 4, 5): а — гидроперекись, б — сумма карбонильных соединений, в —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$



$\text{NaNO}_2$ ; образовавшийся нитрит экстрагировался 5 мл бензина (предварительно очищенного серной кислотой и отогнанного в пределах 50—115°). Бензиновая вытяжка отмывалась от окислов азота 0,1 *N*  $\text{NaOH}$  и фотометрировалась на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 360 мμ. Кислоты определялись титрованием 0,1 *N* спиртовым раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Сумма карбонильных соединений определялась колориметрическим методом [6]. Проба (~0,3 г) растворялась в метиловом спирте, тщательно очищенном от следов карбонильных соединений, затем к 1 мл спиртового раствора прибавлялся 1 мл насыщенного спиртового раствора 2,4-динитрофенилгидразина и 1 капля  $\text{HCl}$  (1 : 1). Раствор выдерживался 2 часа на водяной бане при 50°, затем прибавлялось 5 мл спиртового КОН и окраска измерялась на фотоэлектроколориметре.

Для раздельного определения карбонильных соединений нами была разработана хроматографическая методика [7]. Хроматографическое разделение бензальдегида, бензила, бензона, дезоксibenзона проводилось на ацелированной хроматографической бумаге (ленинградская, Б и М) в виде их 2,4-динитрофенилгидразонов. От 2 мл раствора, предназначенного для определения суммы карбонильных соединений, отбирали 0,2 мл, которые наносились в виде полос на бумагу, пропитанную *n*-октиловым спиртом. После разделения полосы соответствующих 2,4-динитрофенилгидразонов вырезались, экстрагировались спиртовой КОН и фотометрировались на фотоэлектроколориметре.

**Неинициированное окисление дифенилэтана.** Изучение процесса окисления дифенилэтана в жидкой фазе молекулярным кислородом проводилось при 80—148°. На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления продуктов реакции — гидроперекиси дифенилэтана, карбонильных соединений и бензойной кислоты. Кинетические кривые



имеют типичный S-образный вид, что указывает на цепной вырожденно-разветвленный механизм, характерный для жидкофазного окисления углеводородов. Окисление дифенилэтана при 80° характеризуется весьма длительным периодом индукции — гидроперекись в продуктах реакции появляется через ~ 40 час., а заметные количества бензальдегида (0,5 мол. %) — через 144 часа. С повышением температуры реакции период индукции уменьшается и при 148° практически с самого момента начала подачи O<sub>2</sub> образуются гидроперекиси, а также карбонильные соединения, спирты и кислоты. По аналогии с работой Л. С. Вартамян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэля [8], можно ожидать, что главная часть продуктов окисления получается в результате дальнейших превращений гидроперекиси. Таким образом, при температурах порядка 130—150° уже на самых ранних стадиях окисления на процесс образования первичного продукта — гидроперекиси накладываются процессы превращения гидроперекиси и ее разрушения. При этом основными продуктами реакции являются бензальдегид, бензиловый спирт и бензойная кислота, т. е. процесс идет с разрушением углеродного скелета исходного углеводорода по связи  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \div \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Согласно общепринятым представлениям, на первой стадии окисления в углеводороде разрывается только одна связь C — H, а радикал R' реагирует как единое целое, без разрушения углеродного скелета. Разрыв C — C-связей происходит на более поздних стадиях окисления и, по-видимому, при реакциях разрушения гидроперекисей. Существенно поэтому выяснить, какие же продукты образуются непосредственно при распаде гидроперекиси дифенилэтила. Для этого в некоторый момент времени (2 часа 30 мин., 148°) процесс окисления дифенилэтана прерывался и производился анализ на содержание гидроперекиси, карбонильных соединений, кислоты и спирта. Затем сосуд вынимался из термостата, охлаждался до 55°, а оставшийся растворенный кислород выдвигался при этой температуре в течение 20—30 мин. током азота, тщательно очищенного от следов кислорода. После этого сосуд при непрерывном продувании очищенного азота помещался снова в термостат при 148° и осуществлялось разрушение гидроперекиси в течение 7 час. На основании полученных данных анализа в течение процесса разложения перекиси делался вывод о том, какие продукты образуются непосредственно при распаде гидроперекиси дифенилэтила. Результаты типичного опыта по разрушению гидроперекиси приведены в таблице

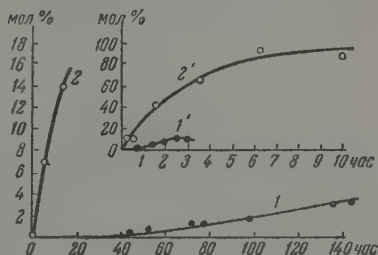
Разрушено гидроперекиси, миллимоль	Найдено дополнительное количество продуктов реакции, миллимоль			
	карбонил. соединения		спирт	кислота
	моно-кетон	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO		
72	42	10	14	} нет
106	70	32	—	
131	79	42	48	
143	82	44	60	

Из таблицы видно, что при термическом распаде гидроперекиси дифенилэтила образуются два карбонильных соединения — бензальдегид ~ 30% и монокетон  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (дезоксibenзоин) — ~ 70%. Приблизительно в таком же количестве, что и бензальдегид, получается спирт, и совсем нет природы кислоты. Наличие монокетона в продуктах термического распада гидроперекиси дифенилэтила наводит на мысль, что это соединение может присутствовать и в продуктах окисления дифенилэтана. Однако ни в одном из предыдущих исследований [3, 4] монокетон не был обнаружен. По всей вероятности, это было связано с тем, что авторы не имели в своем распоряжении достаточно точного метода анализа,

который позволил бы обнаружить, по-видимому, небольшие количества этого соединения вследствие быстрого окисления его молекулярным кислородом. Естественно, при этом монокетон не должен накапливаться в продуктах реакции в сколько-нибудь значительных количествах. Вместе с тем, обнаружение монокетона могло бы дать дополнительные сведения о механизме процесса окисления. При помощи специально разработанного хроматографического метода разделения ароматических карбонильных соединений нам действительно удалось установить образование монокетона в реакции окисления дифенилэтана. При 80° монокетон образуется в очень небольших количествах — ~ 0,2 мол. % за 144 часа. При 148° через 2 часа 30 мин. количество монокетона достигает ~ 4 мол. % и проходит через максимум, что указывает на его промежуточный характер.

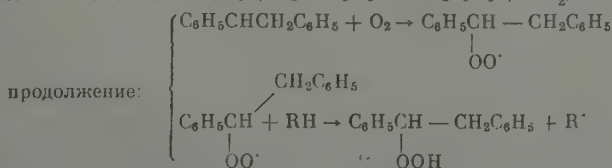
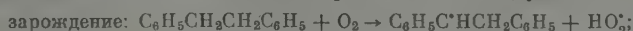
Мы изучили поведение монокетона в условиях реакции (рис. 2). Оказалось, что при окислении монокетона в жидкой фазе молекулярным кис-

Рис. 2. Кинетические кривые накопления гидроперекиси дифенилэтила при окислении дифенилэтана: 1 — при 80° и 1' — при 148°; 2 — кривая расходования монокетона при его окислении в среде дифенилэтана (2 — при 80° и 2' — при 148°). На оси ординат отложен мол. % окислившегося к моменту времени  $t$  монокетона

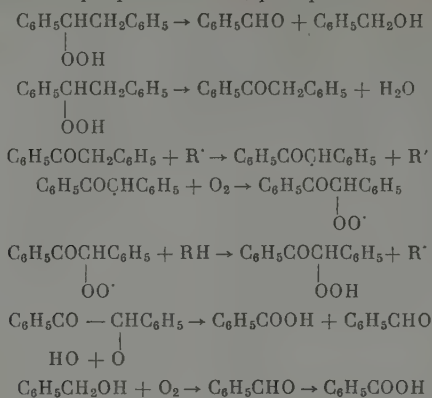


лородом при температурах 80 и 148° из карбонильных соединений образуется только бензальдегид. Из рис. 2 видно, что монокетон окисляется гораздо быстрее, чем дифенилэтан, поэтому естественно, что он не накапливается в продуктах реакции в заметных количествах. Кроме того, разница в скоростях окисления монокетона и дифенилэтана падает с повышением температуры, очевидно, из-за более высокой энергии активации реакции окисления дифенилэтана по сравнению с таковой для окисления монокетона. Поэтому с повышением температуры максимальное количество монокетона возрастает.

При окислении монокетона мы наблюдали появление небольших количеств гидроперекиси —  $\alpha$ -кетогидроперекиси, которая, очевидно, очень быстро распадается, как показано в работе Прицкова [9], на кислоту и карбонильное соединение — альдегид или кетон (в нашем случае — бензальдегид). При изучении термического распада гидроперекиси дифенилэтила не было, однако, обнаружено прироста кислоты, следовательно, при реакции окисления накапливается главным образом моногидроперекись, а  $\alpha$ -кетогидроперекись, образующаяся из монокетона, мгновенно распадается. Прирост бензальдегида и бензилового спирта при распаде гидроперекиси свидетельствует о наличии реакции  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{OON})\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ . Таким образом, бензальдегид — основное карбонильное соединение, получающееся при окислении дифенилэтана, может образоваться как из моногидроперекиси, так и из  $\alpha$ -кетогидроперекиси. Механизм иницированного окисления дифенилэтана в свете вышесказанного может быть представлен следующим образом:



Реакции дальнейшего превращения гидроперекиси:



Иницированное окисление дифенилэтана. Изучение низкотемпературного «мягкого» режима окисления затрудняется значительным увеличением периодов индукции, характерных для медленных цепных процессов с вырожденными разветвлениями цепей. Как показано в работах одного из нас [10, 11], ликвидация периодов индукции может быть достигнута путем применения метода газового иницирования химически активными, а также радиоактивными газами. В ряде случаев оказывается достаточным осуществлять газовое иницирование лишь в течение непродолжительного начального периода в развитии реакции. При этом производится как бы начальный запуск реакции, начальный толчок, приводящий к развитию цепной лавины химических превращений. Иногда кратковременное иницирование оказывается даже более эффективным по сравнению с непрерывным, например, при иницировании  $\text{NO}_2$  реакции окисления парафина [12].

Очевидно, в подобных случаях отрицательную роль играют продукты взаимодействия иницирующих добавок с компонентами реагирующей смеси. Наряду с этим известны случаи, когда кратковременное газовое иницирование менее эффективно по сравнению с непрерывным, например, при иницировании двуокисью азота реакции окисления циклогексана [13] и иницировании озоном реакции окисления парафина [14]. Вопрос о продолжительности иницирующих воздействий зависит от целого ряда причин: от скорости зарождения цепей, от характера элементарных реакций отдельных звеньев цепного механизма, от свойств продуктов взаимодействия компонентов реагирующей смеси с инициатором и т. п.

В наших опытах мы использовали в качестве газовых инициаторов бромистый водород и озон. Как было уже показано, при  $80^\circ$  реакция начинает идти с заметной скоростью лишь через 130—140 час. И за это время в системе накапливается всего 0,5 мол. % карбонильных соединений. Когда же в кислород, пропускаемый через углеводород, добавляется небольшое количество бромистого водорода, то реакция сильно ускоряется. Из рис. 3 видно, что при добавке 0,2 объемн. %  $\text{HBr}$  уже через 30 час. образуется 5 мол. % карбонильных соединений, при добавке 0,35 объемн. %  $\text{HBr}$  этот же процент карбонильных соединений достигается за 17 час., при добавке 0,5 объемн. %  $\text{HBr}$  — за 10 час., при добавке 5 объемн. %  $\text{HBr}$  — за 2,5 часа. Процесс накопления гидроперекиси дифенилэтила также ускоряется все в большей степени при увеличении процентного содержания  $\text{HBr}$  в кислороде. Прекращение подачи инициатора тотчас приводит к уменьшению скорости окисления (рис. 4). Оче-

видно, реагирующая система не может с момента прекращения подачи инициатора поддерживать достаточной концентрацию активных центров, способных вести цепи окисления. Поэтому для непрерывного развития процесса необходимо непрерывное иницирование. Для более подробного изучения кинетики иницированного окисления были выбраны следующие условия: температура  $80^\circ$ , 0,35% НВг (непрерывно), скорость по-

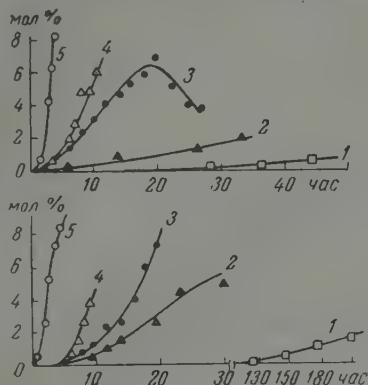


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые накопления гидроперекиси дифенилэтила (верхние кривые) и карбонильных соединений (нижние кривые) при непрерывном иницировании реакции окисления бромистым водородом при  $80^\circ$ : 1,1' — неиницированное окисление; 2,2' — при добавке 0,2% НВг; 3,3' — 0,35% НВг; 4,4' — 0,5% НВг; 5,5' — 5% НВг

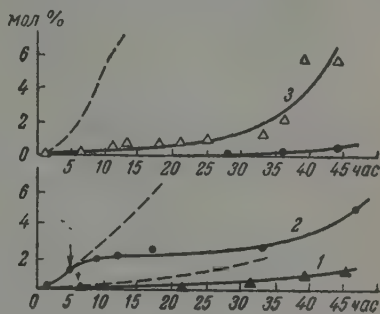


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые накопления гидроперекиси дифенилэтила при кратковременном иницировании реакции окисления бромистым водородом при  $80^\circ$ : 1 — иницирование 0,2% НВг в течение 6 час.; 2 — 0,35% НВг в течение 5 час.; 3 — 0,5% НВг в течение 1 часа; 4 — неиницированное окисление. Пунктирные кривые показывают ход соответствующих кинетических кривых при непрерывном иницировании. Стрелками указан момент прекращения иницирования

дачи кислорода 1,6 л/час. Кинетические кривые приведены на рис. 5. Из рисунка видно, что ход кинетических кривых и состав продуктов иницированного окисления не отличаются от высокотемпературного неини-

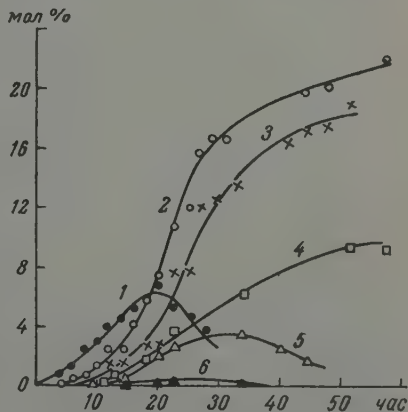


Рис. 5. Кинетические кривые накопления продуктов реакции окисления дифенилэтана при непрерывном иницировании 0,35% НВг при  $80^\circ$ : 1 — гидроперекись дифенилэтила; 2 — сумма карбонильных соединений; 3 — бензальдегид; 4 — бензойная кислота; 5 — монокетон; 6 — оксикетон

цированного окисления, откуда можно сделать вывод о том, что основное направление реакции при применении в качестве инициатора НВг не изменяется. Отсутствие направляющего действия НВг в случае окисления дифенилэтана, в отличие от окисления парафинов в газовой фазе,

где в присутствии НВг получаются главным образом карбонильные соединения [15—16], может быть объяснено тем, что в дифенилэтано связь С — Н в метиленовых группах значительно ослаблена: она равна всего 75 ккал вместо 98 и 90 в парафинах (первичная и вторичная С — Н-связи), а это значительно ниже, чем энергия связи в НВг, равная 86 ккал. Поэто-

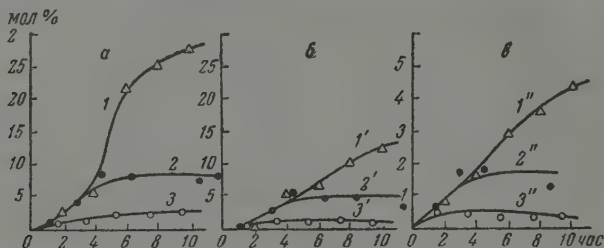
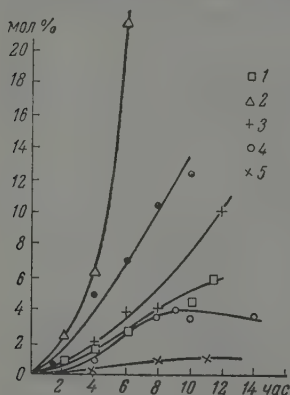


Рис. 6. Кинетические кривые накопления продуктов реакции окисления дифенилэтана при иницировании озоном при 60°: 1, 1', 1'' — 3,75%  $O_3$  непрерывно; 2, 2', 2'' — 4%  $O_3$  в течение 4 час. 30 мин.; 3, 3', 3'' — 4%  $O_3$  в течение 1 час. 30 мин.: а — кислота, б — карбонильные соединения, в — гидроперекись

му цепь окисления развивается, по-видимому, без участия НВг, который в данном случае осуществляет только роль инициатора, давая более активные частицы, чем радикалы, образующиеся из молекулы дифенилэтана. Широко применяемым газовым инициатором является озон, небольшие добавки которого к кислороду при окислении углеводородов ускоряют процесс окисления и, кроме того, повышают выходы кислородсодержащих соединений [17]. Озон легко распадается на молекулу кислорода и атом



кислорода и поэтому способен создавать в химически реагирующей системе повышенную концентрацию активных центров. Две свободные валентности атома кислорода могут размениваться с образованием двух одновалентных радикалов ( $\cdot O + RH \rightarrow \cdot R + \cdot OH$  и  $\cdot OH + RH \rightarrow \cdot R + H_2O$ ), каждый из которых начинает обычные цепи окисления. Таким образом, озон должен принадлежать к числу наиболее эффективных инициаторов.

Рис. 7. Кинетические кривые накопления продуктов реакции окисления дифенилэтана при непрерывном иницировании 3,75%  $O_3$  при 60°: 1 — гидроперекись; 2 —  $C_6H_5COOH$ ; 3 —  $C_6H_5CHO$ ; 4 — монокетон; 5 — дикетон

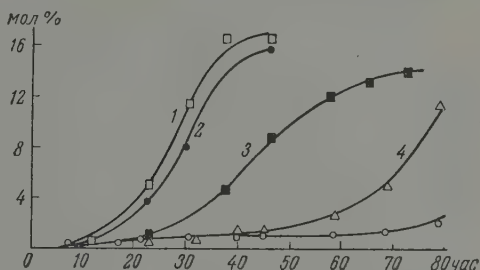
Наряду с этим озон, являясь чрезвычайно сильным окислителем, должен проявлять и эту свою функцию. Возможность непосредственного окисления молекулой озона при низкой температуре была недавно показана в работе Э. А. Блюмберг, В. Г. Воронкова и Н. М. Эмануэля [14]. Для изучения реакции окисления дифенилэтана молекулярным кислородом, иницированной добавками озона, были проведены опыты при 60° с концентрацией озона 0,2 и 4% и различными временами иницирования — 1 час 30 мин., 4 часа 30 мин. и непрерывное иницирование (рис. 6).



Эти опыты показывают, что озон также является сильным инициатором окисления и что он, подобно бромистому водороду, для непрерывного развития процесса окисления должен постоянно присутствовать в реагирующей системе. Образование продуктов реакции прекращается тотчас после прекращения подачи озона.

Исследование состава продуктов реакции при иницировании озоном (рис. 6 и 7) показало, что главными продуктами опять-таки являются гидроперекись дифенилэтана, бензиловый спирт, бензальдегид, бензойная кислота. Главное отличие заключается в том, что в присутствии озона

Рис. 8. Кинетические кривые накопления продуктов окисления дифенилэтана при непрерывном иницировании  $\text{HBr}$  (1 — сумма карбонильных, 2 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , 3 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) и  $\text{O}_3$  (4 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , 5 — сумма карбонильных). Концентрация инициатора 0,2% при температуре  $60^\circ$



на появляется небольшое количество diketона — бензила, даже следы которого не удалось открыть ни в неиницированном окислении, ни при иницировании бромистым водородом. Вероятно, diketон образуется за счет непосредственного окисления дифенилэтана озоном, так как хорошо известно, что озон специфически окисляет активную метиленовую группу, каковой является метиленовая группа дифенилэтана, в карбонильную. Так, например, дифенилметан окисляется озоном в бензофенон, антрацен в антрахинон и т. д. [18].

Для того чтобы сравнить эффективность действия озона и бромистого водорода, были проведены опыты с  $\text{HBr}$  при той же температуре и концентрации инициатора, что и с  $\text{O}_3$ , т. е.  $60^\circ$  и 0,2%  $\text{HBr}$  (рис. 8).

Оказывается, что  $\text{HBr}$  — более эффективный катализатор, чем озон (при  $60^\circ$ ). Меньшая активность озона может быть объяснена тем, что он иницирует не сам, а продуктами своего распада. При  $60^\circ$  процент его распада небольшой, поэтому соответственно мала его каталитическая активность.

Проведенные опыты позволяют сделать вывод, что механизм процесса жидкофазного окисления дифенилэтана не изменяется при применении газовых инициаторов, роль которых, как и предполагалось нами, сводится к существенному увеличению скорости зарождения цепей.

В заключение авторы приносят благодарность Э. А. Блюмберг за ценные советы и интерес к работе.

### Выводы

1. Показано, что при неиницированном окислении дифенилэтана в жидкой фазе при  $60$ – $148^\circ$  продуктами реакции являются гидроперекись дифенилэтана, бензальдегид, бензойная кислота, бензиловый спирт. При помощи специально разработанной хроматографической методики обнаружено образование монокетона (дезоксibenzoина).

2. Показано, что скорость окисления монокетона значительно выше скорости окисления дифенилэтана. Единственным карбонильным соединением, образующимся при окислении монокетона, является бензальдегид. На основании этих фактов делается вывод о том, что монокетон является промежуточным продуктом в процессе окисления дифенилэтана.

3. Показано, что продуктами разложения гидроперекиси дифенилэтан-

на являются монокетон, бензальдегид и бензиловый спирт. На основании этого сделан вывод о том, что бензальдегид может образоваться двумя путями — непосредственно из гидроперекиси и через промежуточное образование монокетона.

4. Показано, что бромистый водород и озон сильно ускоряют окисление дифенилэтана при непрерывной подаче инициатора, не изменяя при этом состав продуктов реакции. Прекращение инициирования приводит к замедлению окисления.

Академия наук СССР  
Институт химической  
физики

Поступила  
16.VII.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Schon, M. Szwarz, An. Rev. Phys. Chem., **8**, 437, 1957.
2. Н. Н. Семсн ов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 33.
3. М. С. Эвентова, М. Г. Карапетян, Уч. зап. МГУ, В, **151**, 293, 1951.
4. С. Р. Сергиенко, Н. Я. Черняк, Докл. АН СССР, **113**, 351, 1957.
5. С. А. Шукарев, С. Н. Андреев, И. А. Островская, Ж. аналит. химии, **9**, 354, 1954.
6. G. R. Larrin, L. C. Clark, Analit. Chem., **23**, 541, 1951.
7. В. Л. Пикаева, Ж. аналит. химии, **14**, 184, 1959.
8. Л. С. Вартанян, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Ж. аналит. химии, **30**, 856, 1956.
9. W. Pritzkow, Ber. **88**, 572, 1955.
10. Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, **102**, 559, 1955.
11. Н. М. Эмануэль, Э. А. Блюмберг, Д. М. Зив, В. Л. Пикаева, Докл. АН СССР, **119**, 1183, 1958.
12. Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, № 3, 274, 1957.
13. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, **31**, 1266, 1957.
14. Э. А. Блюмберг, В. Г. Воронков, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, № 25, 1959.
15. F. F. Rust, W. E. Vaughan, Ind. Eng. Chem., **41**, 2595, 1949.
16. Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Ценные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 81.
17. E. Briner, Ph. de Chastonay, H. Paillard, G. Sper. Helv. Chim. Acta, **37**, 1346, 1954.
18. G. W. K. Cavill, A. Robertson, W. B. Whalley, J. Chem. Soc., 1567, 1949.

#### KINETICS AND MECHANISM OF LIQUID — PHASE OXIDATION OF DIPHENELETHANE

*V. L. Pikaeva and N. M. Emanuel' (Moscow)*

#### Summary

It has been shown that in the non-initiated oxidation of diphenylmethane in the liquid phase at 60—148° the reaction products are diphenylethyl hydroperoxide, benzaldehyde, benzoic acid, benzyl alcohol. The formation of monoketone (deoxybenzoin) has been revealed with the aid of a specially devised chromatographic procedure. The oxidation rate of monoketone has been shown to be much greater than that of diphenylethane. The only carbonyl compound formed in the oxidation of the former is benzaldehyde. On this basis it has been inferred that monoketone is an intermediate in the oxidation of diphenylethane. It has been shown that monoketone, benzaldehyde and benzyl alcohol are decomposition products of diphenylethyl hydroperoxide. This led to the conclusion that benzaldehyde may be formed by two pathways, namely, directly from the hydroperoxide and through intermediate formation of monoketone. Hydrogen bromide and ozone have been found to considerably accelerate the oxidation of diphenylethane on continuous addition of initiator, no change in the composition of the products taking place. Interruption of initiator addition brings about a slowing down of the oxidation rate.

РАВНОВЕСИЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ — ГАЗ В СИСТЕМЕ  
МЕЛАМИН — АММИАК — ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА*Г. Д. Ефремова и Р. О. Королева*

Исследование трехфазного равновесия твердое тело — жидкость — газ в системе меламина — аммиак при температурах, выше критической температуры аммиака, показало, что из-за растворения аммиака в жидком меламине температура плавления последнего ( $354^{\circ}$ ) значительно зависит от давления аммиака [1]. При давлении  $\sim 700$  кг/см<sup>2</sup> меламин плавится при  $\sim 250^{\circ}$ . Кривая трехфазного равновесия в этих условиях пересекает критическую кривую двухфазного равновесия, между жидкой и газовой фазами наблюдаются критические явления в присутствии твердого меламина, и трехфазное равновесие твердое тело — жидкость — газ переходит в двухфазное равновесие твердое тело — газ.

В настоящей работе были исследованы трехфазные равновесия твердое тело — жидкость — газ в системах меламин — двуокись углерода и меламин — аммиак — двуокись углерода.

## Экспериментальная часть

В стальную колонку загружали навеску меламина и дозировали аммиак. Затем колонку ставили в печь и нагревали установку до  $200\text{--}250^{\circ}$ . Только после этого в колонку гидравлическим калиброванным прессом дозировали двуокись углерода. При комнатной температуре дозировать двуокись углерода, вводимую в установку, нельзя, так как при этом в колонке немедленно образуется твердый карбамат аммония, а при нагревании карбамата аммония начинается реакции синтеза мочевины [2]. Поэтому при дозировке следили за тем, чтобы давление в установке не превышало упругости насыщенного пара карбамата аммония [3]. В этом случае аммиак и двуокись углерода полностью остаются в газовой фазе, а в газовой фазе реакция синтеза мочевины не идет [2]. После подачи в установку двуокиси углерода печь приводили во вращение, перемешивали содержимое колонки и отмечали температуру и давление. Затем печь нагревали на  $10\text{--}20^{\circ}$  и снова после перемешивания и выравнивания температуры отмечали давление и температуру. По окончании опыта колонку вынимали из печи и, чтобы избежать возможности образования мочевины, быстро охлаждали смесью воды и льда (при температуре ниже  $100^{\circ}$  скорость реакции очень мала [2]).

Затем колонку охлаждали до  $-20^{\circ}$ . При этой температуре карбамат аммония, образовавшийся из аммиака и двуокиси углерода при охлаждении колонки, имеет упругость пара, равную 1 мм рт. ст. [3]. Далее открывали вентиль и выходивший из колонки газ (аммиак или двуокись углерода) поглощали титрованным раствором щелочи или кислоты. После этого колонку открывали и несколько раз промывали ледяной водой. Раствор переводили в мерную колбу, определяли в нем аммиак и двуокись углерода и производили анализ на мочевины. Для этого раствор упаривали на водяной бане, осадок взвешивали, снова растворяли в воде и в растворе определяли меламин в виде цианурата меламина [4]. Равенство весов первичного осадка и меламина свидетельствовало о том, что мочевины в процессе опыта не образуется.

Трехфазное равновесие в системах меламина—диоксид углерода и меламина — аммиак — диоксид углерода мы исследовали методом перелома на кривых давление — температура (экспериментальная установка описана в [1]).

На рис. 1 показаны кривые  $p - t$ , полученные нами при исследовании трехфазного равновесия в системе меламина — диоксид углерода при различных соотношениях меламина и диоксида углерода в исходной смеси. Отсутствие перелома на кривых  $p - t$  означает, что диоксид угле-

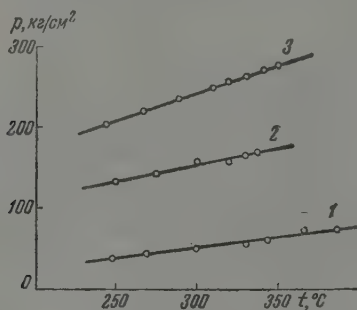


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $p - t$  в системе меламина — диоксид углерода

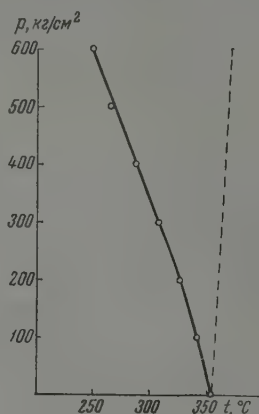


Рис. 2

Рис. 2. Трехфазная кривая в системе меламина — аммиак

рода практически нерастворима в жидком меламине. Отсюда следует, что температура плавления меламина при увеличении давления будет расти согласно термодинамическому уравнению [5]:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V},$$

где  $\Delta H$  и  $\Delta V$  — изменения энтальпии и объема меламина при его плавлении.

На рис. 2 показана кривая, ограничивающая трехфазное равновесие в системе меламина — аммиак [1]. Пунктирная кривая изображает предположительный ход кривой плавления меламина под давлением диоксида углерода.

Можно было предположить, что трехфазные кривые в системе меламина — аммиак — диоксид углерода будут расположены между кривой

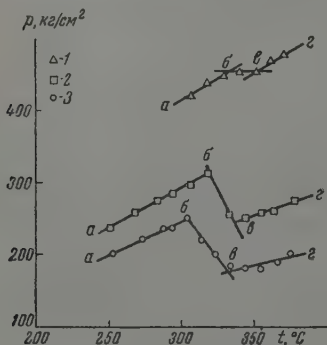


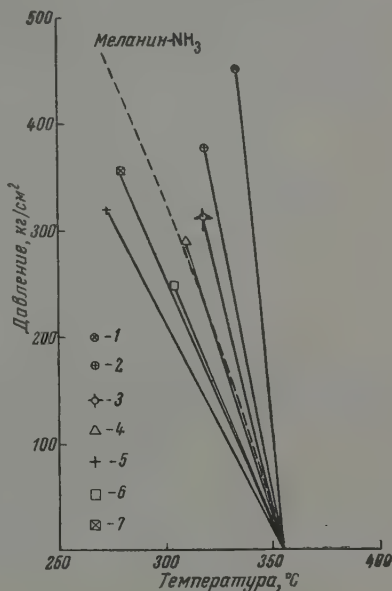
Рис. 3. Зависимость  $p - t$  в системе меламина — аммиак — диоксид углерода: 1 — 84,4; 2 — 35,4; 3 — 35,7 мол. %  $\text{CO}_2$

плавления меламина и трехфазной кривой системы меламина — аммиак. Опыты, однако, не подтвердили этого предположения.

На рис. 3 показаны кривые  $p - t$ , полученные в трех различных опыта. Аналогичные кривые были получены и во всех остальных опыта.

На рис. 3 участок  $a - б$  ломаной кривой выражает зависимость давления от температуры в области двухфазного равновесия твердый меламина — газовый раствор. Рост давления при увеличении температуры наблюдается до тех пор, пока не начнется плавление меламина. В точке  $б$  начинается плавление меламина, и система переходит из области двухфазного равновесия твердое тело — газ в область трехфазного равновесия твердое тело — жидкость — газ. Поэтому в точке  $б$  кривая имеет перелом. При дальнейшем увеличении температуры давление уже не растет, а уменьшается, так как газовая смесь растворяется в жидком меламине. Как только весь меламина расплавится, система перейдет из области трехфазного равновесия в область двухфазного равновесия жидкость — газ и на кривой  $p - t$  появится второй перелом (точка  $в$ ). Отрезок  $б - в$  выражает зависимость между давлением и температурой на некотором участке кривой трехфазного равновесия. Состав газовой смеси, находящейся в равновесии с жидким раствором, непостоянен на трехфазной кривой из-за различной растворимости в жидком меламине компонентов газовой смеси (аммиака и двуокиси углерода). Поэтому при

Рис. 4. Кривые трехфазного равновесия в системе меламина — аммиак — двуокись углерода: 1 — 84,4; 2 — 42,9; 3 — 35,4; 4 — 27,5; 5 — 13; 6 — 3,6; 7 — 2,7 мол. %  $\text{CO}_2$



считывании давления и температуры трехфазной кривой для системы меламина — аммиак — двуокись углерода (при постоянном соотношении аммиака и двуокиси углерода в газовой смеси) мы принимали во внимание только первую точку трехфазной кривой, а именно точку перелома  $б$ .

Если содержание двуокиси углерода в исходной газовой смеси не превышает  $\sim 27$  мол. %, трехфазные кривые располагаются при более низких температурах (рис. 4), чем трехфазная кривая в системе меламина — аммиак. Это возможно только в том случае, если при данной температуре и давлении суммарная концентрация аммиака и двуокиси углерода в жидком меламине при растворении из смеси больше растворимости чистого аммиака. Так как двуокись углерода нерастворима в жидком меламине, можно предположить, что растворяющийся в последнем аммиак увлекает в раствор двуокись углерода.

Авторы выражают благодарность И. Р. Кричевскому за советы и внимание при проведении работы.

### Выводы

1. Исследована растворимость меламина в жидкой и газообразной двуокиси углерода при температурах от комнатной до  $250^\circ$  и давлениях до  $400 \text{ кг/см}^2$ . Данные показали, что меламина практически нерастворим ни



в жидкой, ни в газообразной двуокиси углерода. Показано, что двуокись углерода практически нерастворима в жидком меламине.

Исследована область трехфазного равновесия твердое тело — жидкость — газ в системе меламин — аммиак — двуокись углерода, существующая при температурах выше критической температуры аммиака.

Государственный институт  
азотной промышленности

Поступила  
17.VII.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Ж. физ. химии, 33, 1328, 1959.
2. M. Trejaques, Chimie et industrie, 60, 22, 1948.
3. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, Москва, 1949.
4. С. Н. Казарновский и О. П. Лебедев, Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 11, 54, 1958.
5. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.

---

#### SOLID — LIQUID — GAS EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM MELAMINE, AMMONIA — CARBON DIOXIDE

*G. D. Efremova and R. O. Koroleva (Moscow)*

#### S u m m a r y

The region of three phase equilibrium s — l — g in the system melamine — ammonia — carbon dioxide existing at temperatures above the critical temperature of ammonia has been investigated.

---

# К ВОПРОСУ О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СПЕКТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ И pH ДИФЕНИЛАМИНА И ЕГО НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

И. М. Бугай, Е. И. Филиппова и А. С. Гольберкова

Из некоторых литературных источников [1, 2] известно, что ряд исследователей занимались выяснением вопроса о влиянии pH на смещение спектров поглощения и структуру ряда органических производных.

В данной работе нами приводятся результаты исследований по определению pH дифениламина и его некоторых производных в этаноле и установлению взаимосвязи между pH и интенсивностью максимумов полос поглощения данных веществ.

Ранее нами изучались спектры поглощения дифениламина и его производных в этанольном растворе [3—5].

## Экспериментальная часть

Измерения pH проводились на потенциометре ЛП-5 с ламповым усилителем ЛУ-2 со стеклянным электродом, который опускался в исследуемый раствор вместе с каломелевым электродом. Измерения производились при 20—22° через каждые 5 мин., на протяжении 30 мин., до установления постоянства показаний потенциометра.

Погрешность измерений на данном приборе составляет  $\pm 0,1$  pH.

Различные по концентрации растворы давали разные значения pH. В качестве исходной среды был взят этанол, который нами применялся и для спектрографических исследований (96%). Сначала определялось значение pH этанола как растворителя, а затем уже исследовалось pH всех других веществ в этом же растворителе. Для установления значений pH веществ мы исследовали их  $1 \cdot 10^{-3}$  M растворы в этаноле и сравнивали эти данные с pH чистого растворителя.

В табл. 1 приводятся значения pH различных производных дифениламина для двух концентраций растворов.

Таблица 1

Вещества	1·10 <sup>-4</sup> M	1·10 <sup>-3</sup> M	$\Delta pH$ 1·10 <sup>-4</sup> — 1·10 <sup>-3</sup> M растворов
	pH	pH	
Этанол, значение pH = 8,25	—	—	—
Дифениламин	8,43	8,47	—0,04
4-Оксидифениламин	8,43	8,04	0,39
4-Метоксидифениламин	8,27	8,33	—0,06
4,4'-Диоксидифениламин	8,58	7,65	0,93
4-Окси-4'-метоксидифениламин	8,28	8,15	0,13
4,4'-Диметоксидифениламин	8,64	8,50	0,14
N-Ацетилдифениламин	8,26	8,09	0,17
Диацетил-4-оксидифениламин	8,67	8,50	0,17
Триацетил-4,4'-диоксидифениламин	8,36	7,85	0,51
4-Нитродифениламин	8,23	8,16	0,07
4,4'-Дивитродифениламин	8,87	He	—
		растворилось	

Данные pH  $1 \cdot 10^{-2}$  M раствора показывают, что наибольшей основностью по отношению к pH этанола обладает 4,4'-диметоксидифениламин

и диацетил-4-оксидифениламин, у которых рН равно 8,50, затем идет дифениламин (рН = 8,47) и 4-метоксидифениламин (рН = 8,33).

Меньшим значением рН, чем у этанола, обладает ряд производных дифениламина: 4-нитродифениламин (рН = 8,16), 4-окси-4'-метоксидифениламин (рН = 8,15), N-ацетилдифениламин (рН = 8,09), 4-оксидифениламин (рН = 8,04). Еще более низкое значение рН имеют триацетил-4,4'-диоксидифениламин (рН = 7,85) и 4,4'-диоксидифениламин (рН = 7,65). Можно считать, что эти последние вещества обладают наибольшей кислотностью по отношению к этанолу и всем другим соединениям.

В более разбавленных растворах, конечно, очень сильное влияние на значение рН веществ оказывает растворитель, который способен образовывать с окси- и другими группами водородную связь, т. е. межмолекулярные ассоциаты. Этим и можно объяснить то положение, что в более разбавленном этанольном растворе производные дифениламина, содержащие окси-группы, повышают значения рН по сравнению с рН  $1 \cdot 10^{-2}$  M раствора.

Из табл. 1 видно, что во всех случаях имеется прирост рН (выраженный в  $\Delta$ рН), за исключением дифениламина и 4-оксидифениламина, где практически рН остается неизменным (разница в ошибке опыта). Вещества с окси-группами имеют наиболее высокий прирост рН: 4,4'-диоксидифениламин дает  $\Delta$ рН = 0,93, триацетил-4,4'-диоксидифениламин —  $\Delta$ рН = 0,51 и 4-оксидифениламин —  $\Delta$ рН = 0,39. Все другие вещества имеют прирост  $\Delta$ рН от 0,07 до 0,17. Все это указывает на то, что здесь сольватация оказывает существенное влияние на рН раствора.

Для установления взаимосвязи между значениями рН и интенсивностью максимумов полос поглощения мы сравниваем полученные данные для одинаковых молярных концентраций ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) (табл. 2).

Таблица 2

Вещества	Значение $\epsilon_n$ , $n = 1-6$	Максимумы полос поглощения		рН $1 \cdot 10^{-4}$ M раствора	Отношение молекулярных коэффициентов поглощения, $\epsilon_n/\epsilon_1$
		$\epsilon$	$\lambda$ , мμ		
4,4'-Диметоксидифениламин	$\epsilon_1$	10230	283	8,64	1,00
4,4'-Диоксидифениламин	$\epsilon_2$	15140	284	8,58	1,48
4-Оксидифениламин	$\epsilon_3$	15850	280	8,42	1,55
Дифениламин	$\epsilon_4$	19950	286	8,43	1,95
4-Окси-4'-метоксидифениламин	$\epsilon_5$	17380	272	8,30	1,70
4-Метоксидифениламин	$\epsilon_6$	21880	284	8,27	2,14
Диацетил-4-оксидифениламин	$\epsilon_2$	11480	237	8,67	1,10
Триацетил-4,4'-диоксидифениламин	$\epsilon_3$	13180	242	8,36	1,26
N-Ацетилдифениламин	$\epsilon_1$	10470	238	8,26	1,00
4,4'-Динитродифениламин	$\epsilon_2$	60260	403	8,87	3,31
4-Нитродифениламин	$\epsilon_1$	18200	392	8,23	1,00

Из табл. 2 видно, что различные по своей природе функциональные группы оказывают и своеобразное влияние как на интенсивность максимума полосы поглощения, так и на значения рН.

Донорноэлектронные группы (окси- и метокси-группы), входящие в состав монозамещенных дифениламина, оказывают наиболее сильное влияние на рост интенсивности спектров поглощения и на уменьшение значений рН. Все же эти вещества проявляют слабо основные свойства.

У дизамещенных дифениламина наибольшей интенсивностью спектров поглощения и наименьшим значением рН обладает 4-окси-4'-метоксидифениламин, а наименьшую интенсивность спектров поглощения и наибольшую величину рН имеет 4,4'-диметоксидифениламин (табл. 2).

Акцепторно-электронные группы (нитро- и ацетильные группы) оказывают на производные дифениламина такое воздействие, что у них при

росте величин  $\epsilon$  возрастает и значение рН, т. е. по мере того как происходит оттягивание электронов от азота аминогруппы через бензольное кольцо на функциональную группу, усиливаются основные свойства вещества, а также возрастает и интенсивность поглощения. Это имеет место как у нитропроизводных, так и ацетилпроизводных дифениламина.

Правда, у ацетил-оксипроизводных дифениламина накладываются противоположные свойства (окси-группы и ацетильной группы) и поэтому у триацетил-4,4'-диоксидифениламина имеет место отклонение от указанной закономерности. Это вещество дает наибольшую величину  $\epsilon$ , но среднее значение рН среди ацетилпроизводных дифениламина. Отсюда следует, что различные производные дифениламина, в зависимости от характера функциональных групп, имеют свою специфическую закономерность взаимосвязи интенсивности максимумов полос поглощения и значений рН, так что в одном случае устанавливается обратная зависимость, а в другом — прямая. Это хорошо видно из табл. 2.

### Выводы

1. Стеклянным электродом в паре с каломельным полуэлементом измерены значения рН дифениламина и его производных в  $1 \cdot 10^{-2}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  М этанольных растворах.

2. Этанол как растворитель оказывает значительное влияние на сольватацию веществ, что особенно заметно при малых концентрациях, когда значения рН возрастают с разбавлением. Наибольший прирост рН наблюдается у тех веществ, которые содержат окси-группы.

3. Для окси- и метоксипроизводных дифениламина, у которых функциональные группы проявляют донорноэлектронные свойства, устанавливается взаимосвязь между интенсивностью максимума полосы поглощения и значением рН — в виде обратной зависимости, тогда как для ацетилпроизводных и нитропроизводных дифениламина, у которых функциональные группы проявляют акцепторно-электронные свойства, устанавливается прямая зависимость. Исключением является триацетил-4, 4'-диоксидифениламин, у которого накладываются противоположные свойства функциональных групп.

Харьковский политехнический  
институт им. В. И. Ленина

Поступила  
18.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. Stimson. J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1470, 1949.
2. H. Staudе, M. Teupel, Z. Elektrochem., **61**, 181, 1957.
3. П. М. Бугай, В. Н. Конельская, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, **8**, № 3, сер. хим. техн., **77**, 1956.
4. П. М. Бугай, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, **13**, № 4, сер. хим. техн., **15**, 1957.
5. П. М. Бугай, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, **18**, № 5, сер. хим. техн., **35**, 1958.

### CORRELATION BETWEEN ABSORPTION SPECTRA AND pH OF DIPHENYLAMINE AND OF SOME OF ITS DERIVATIVES IN ETHANOL SOLUTION

*P. M. Bugai, E. I. Fillipova and A. S. Gol'berkova (Kharkov)*

### Summary

The pH values of ethanol solutions of diphenylamine and some of its derivatives at various concentrations ( $1 \cdot 10^{-2}$  and  $1 \cdot 10^{-4}$  M) have been determined. Ethanol as solvent has a considerable effect on the solvation of substances. This is particularly noticeable with weaker concentrations, the pH value increasing with dilution. The largest increase in pH is observed with those substances that contain a hydroxy group. A correlation has been established between the intensity of the absorption maximum and the pH value. With hydroxy and methoxy derivatives this is in the form of an inverse relation whereas with acetyl and nitro derivatives a direct relation exists between these quantities. Triacetyl—4, 4' — dihydroxydiphenylamine is an exception.

## ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ



*А. К. Верховская и Ф. М. Перельман*

В предыдущей работе [1] была выяснена связь между составом перекисных соединений в системе  $\text{CoSO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и свойствами смешанных катализаторов на основе солей кобальта и молибдена в реакции разложения перекиси водорода.

Изучение каталитической активности и перекисных соединений, образующихся при взаимодействии перекиси водорода с солями меди и молибдена, показало, что и в данном случае имеется аналогичная зависимость.

Разложение перекиси водорода под действием меди и молибдена, а также перекисные соединения обоих металлов изучались многими авторами [2—12].

Нашей задачей являлось изучение зависимости каталитической активности от соотношения компонентов данной системы, pH среды, а также выяснение состава возможных промежуточных соединений между реагентом и катализатором, в данном случае — перекисей.

## Экспериментальная часть

Методика исследований подробно описана в предыдущей работе [1]. Для катализа перекиси водорода применялись 0,1 M растворы солей  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; для синтеза перекисных соединений — насыщенные водные растворы  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

При определении состава образующихся перекисных соединений мы подвергали анализу как жидкие фазы, так и отфильтрованные осадки («остатки») и наносили их фигуративные точки на диаграмму. Так как эти соединения крайне неустойчивы и в ходе образования, а также в процессе фильтрации и анализа непрерывно разлагались, то получавшиеся «остатки» всегда содержали наряду с образовавшейся твердой фазой также и продукты ее распада. Поэтому состав твердых фаз определялся на основе точек пересечения ряда лучей Шрейнемакерса, отвечающих одинаковым исходным соотношениям компонентов при одинаковых значениях pH среды\*.

Нами исследована каталитическая активность отдельно взятых сульфата меди и молибдата натрия, а также их смесей в отношении 9:1, 8:2, 7:3; 6:4; 5:5; 4:6; 3:7; 2:8 и 1:9 при 25° и при трех значениях pH, равных 5,0; 6,0 и 7,0. Для получения перекисных соединений мы исходили из смесей этих солей при отношениях меди к молибдену, равных 7:3; 6:4; 4:6 и 3:7. Результаты опытов с молибдатом натрия описаны в предыдущей статье [1].

**Кинетика разложения перекиси водорода хлоридом меди.** Результаты опытов приведены в табл. 1.

Опытные данные показывают, что pH среды сильно влияет на скорость реакции. При pH = 5,0 скорость реакции в течение 20 час. равномерно возрастает, и никакого осадка не наблюдается. При pH = 6,0 скорость реакции несколько меньше, чем при pH = 5,0. По окончании реакции образуется светло-голубой осадок. При pH = 7,0 разложение идет иным путем: вначале скорость реакции мала, но по прошествии 6 час., когда 1/5 часть исходной перекиси водорода разложилась, константа скорости

\* Этот оригинальный метод применим в данном случае потому, что разложение промежуточных соединений протекает с выделением только одного из составляющих компонентов — активного кислорода, который уходит из сферы реакции.



Таблица 1

Изменение константы скорости реакции разложения перекиси водорода хлоридом меди в зависимости от pH среды

Время от начала опыта, минуты	pH = 5,0		pH = 6,0		pH = 7,0	
	объем выделившегося кислорода, мл	$k \cdot 10^4$	объем выделившегося кислорода, мл	$k \cdot 10^4$	объем выделившегося кислорода, мл	$k \cdot 10^4$
120	7,4	1,1	4,7	0,7	14	2,2
180	15	1,6	10	1,0	24,3	2,6
240	25,4	2,0	17	1,3	38,7	3,1
300	38,7	2,5	27,7	1,7	60	3,9
360	53	2,9	40,4	2,2	99	5,6
420	69	3,2	58	2,7	422	35,9
480	87	3,6	79	3,3	431	32,9
540	105	4,0	106	4,1		
660	146	4,8	172	5,8		
840	218	6,0	285	8,7		
1020	283	7,2	358	10,6		
1200	345	8,4	394	10,8		

Таблица 2

Изменение константы скорости реакции разложения перекиси водорода в зависимости от состава катализаторов в системе  $\text{CuCl}_2 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ \*

Время от начала опыта, мин.	Соотношение $\text{CuCl}_2 : \text{Na}_2\text{MoO}_4$										
	1:0	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	1:9	0:1
pH = 5,0											
30	0,3	0,5	0,5	0,5	0,8	1,0	0,5	0,3	0,3	0	0
60	0,9	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	0,8	0,3	0,3	0,3	0
120	1,1	2,0	2,3	2,7	2,5	2,7	2,6	2,0	1,6	0,7	0
180	1,6	2,9	3,4	4,3	3,9	4,2	3,8	2,6	2,2	1,1	0
240	2,0	3,9	4,5	5,8	5,5	5,6	5,2	3,8	3,1	1,6	0
300	2,5	4,8	5,9	7,5	7,0	7,1	6,4	4,9	4,0	2,0	0
360	2,9	5,8	7,5	9,6	9,1	8,8	7,9	6,2	4,9	2,5	0
420	3,3	7,1	9,4	11,9	11,3	10,9	9,7	7,7	5,6	2,8	0
480	3,7	8,8	11,5	14,5	13,5	13,4	11,6	9,2	6,8	3,2	0
540	4,0	10,8	14,5	19,0	17,3	16,9	14,3	11,3	8,2	3,7	0
pH = 6,0											
30	0,5	0,6	0,6	0,8	1,4	0,8	0,7	0,6	0,3	0	0
60	0,5	0,7	0,7	1,0	1,4	0,9	0,8	0,7	0,4	0	0
120	0,7	1,3	1,3	2,3	2,3	1,6	1,5	1,0	0,9	0	0
180	1,0	1,8	1,9	2,7	2,8	2,5	2,3	1,6	1,3	0,4	0
240	1,3	2,5	2,7	3,6	3,6	3,2	2,8	2,2	1,8	0,7	0
300	1,7	3,3	3,6	4,6	4,5	4,1	3,7	2,8	1,96	0,9	0
360	2,2	4,3	4,7	5,5	5,7	5,0	4,5	3,5	2,4	1,2	0
420	2,7	5,6	6,3	7,4	7,5	6,5	5,6	4,1	2,9	1,4	0
480	3,3	7,5	8,7	9,95	9,9	8,4	7,1	5,1	3,3	1,7	0
540	4,05	10,05	11,8	13,4	13,7	11,5	9,2	6,4	4,2	1,9	0
pH = 7,0											
30	1,7	2,2	3,6	5,1	5,3	5,6	4,2	3,8	3,6	2,9	2,2
60	1,8	3,2	4,0	5,3	5,4	6,0	5,4	5,2	4,0	3,3	2,2
120	2,2	3,6	4,9	5,8	6,4	6,7	6,5	5,99	5,6	5,3	2,2
180	2,5	4,2	5,6	6,5	7,2	7,6	7,2	6,2	6,0	5,8	2,2
240	3,1	4,9	6,3	7,3	8,0	8,5	8,0	7,1	6,9	6,3	2,2
300	3,9	6,3	7,4	8,3	9,3	9,3	9,0	7,7	7,3	6,7	2,2
360	5,0	7,6	8,8	9,2	10,3	10,5	10,2	8,4	8,0	7,3	2,2
420	35,9	9,7	10,9	10,9	12,0	11,97	11,2	9,2	8,8	7,8	2,2
480	32,9	12,9	13,3	12,9	14,0	13,6	12,6	10,6	9,6	8,4	2,2
540	—	69,7	16,9	15,7	16,6	16,1	14,1	11,4	10,5	9,0	2,2

\* Величины, приведенные здесь и ниже, представляют константы скорости, умноженные на  $10^4$ .

внезапно резко возрастает, и спустя 15—20 мин. реакция заканчивается. Раствор содержит светло-голубой осадок.

Кинетика разложения перекиси водорода в присутствии смесей хлорида меди и молибдата натрия. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Активность смешанного медномолибденового катализатора изменяется своеобразно в зависимости от рН среды. При рН = 6,0 разложение перекиси водорода идет медленнее, чем при рН = 5,0. Максимум активности отвечает отношению меди к молибдену при рН = 5,0—7 : 3 и при рН = 6,0—6 : 4. При рН = 7,0 реакция идет интенсивней, чем при рН = 5,0 и 6,0, максимум соответствует отношению меди к молибдену 1 : 1.

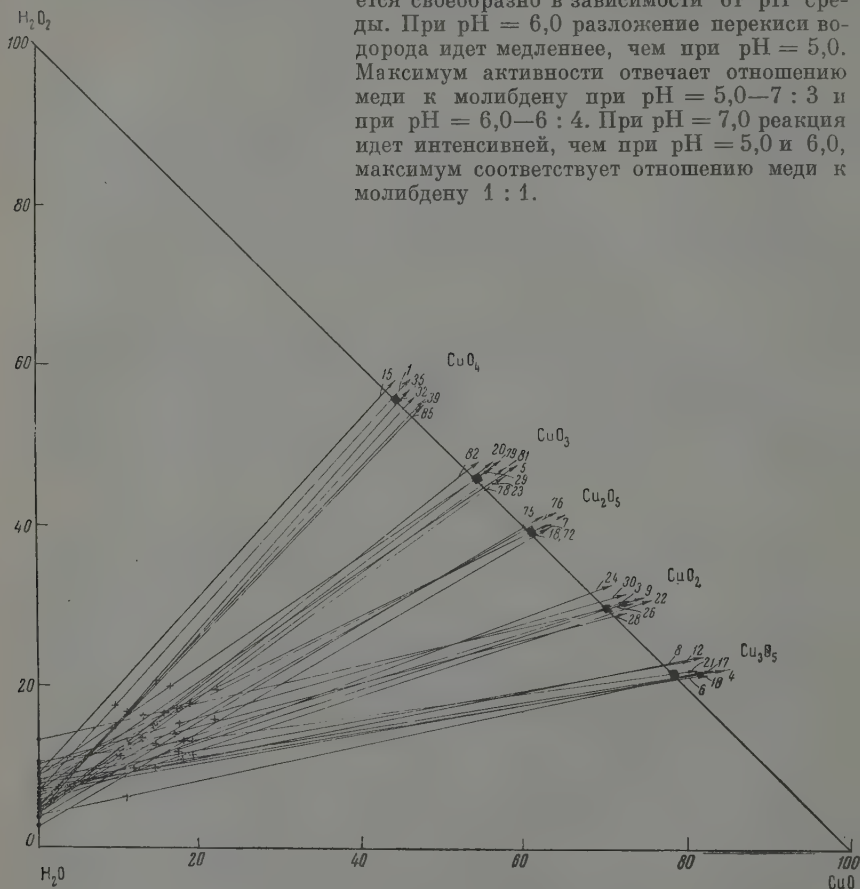


Рис. 1. Состав перекисных соединений меди

В целом, опыты согласуются с результатами, полученными для меди, где наблюдалось резкое увеличение скорости процесса спустя 6 час. от начала опыта. Во всех случаях никакого осадка по окончании реакции в растворе не наблюдалось.

Перекисные соединения меди. Состав перекисных соединений меди определялся по видоизмененному методу Шрейнемакера. Определение меди проводилось колориметрически в виде комплексного аммиаката.

Результаты исследований представлены на рис. 1.

На рис. 1 явно намечаются пять пучков лучей, что указывает на образование в системе пяти видов неустойчивых перекисных соединений

меди. Ниже даны их эмпирические формулы:

- |  |  |
|--|--|
| 1) $3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_1 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | или $\text{CuO} \cdot 2\text{CuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; |
| 2) $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   | » $\text{CuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;                     |
| 3) $2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | » $\text{CuO}_3 \cdot \text{CuO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  |
| 4) $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  | » $\text{CuO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;                     |
| 5) $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  | » $\text{CuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .                     |

При синтезе мы задавались определенным рН раствора (5,0; 6,0 и 7,0). Однако после отсасывания «остатков» рН жидкой фазы оказывалось всегда равным 5,0. Состав пероксидов зависит главным образом от температуры, при которой проводился синтез. Соединения с более высоким содержанием активного кислорода неизменно получались в тех случаях, когда температура достигала  $-15^\circ$  и ниже.

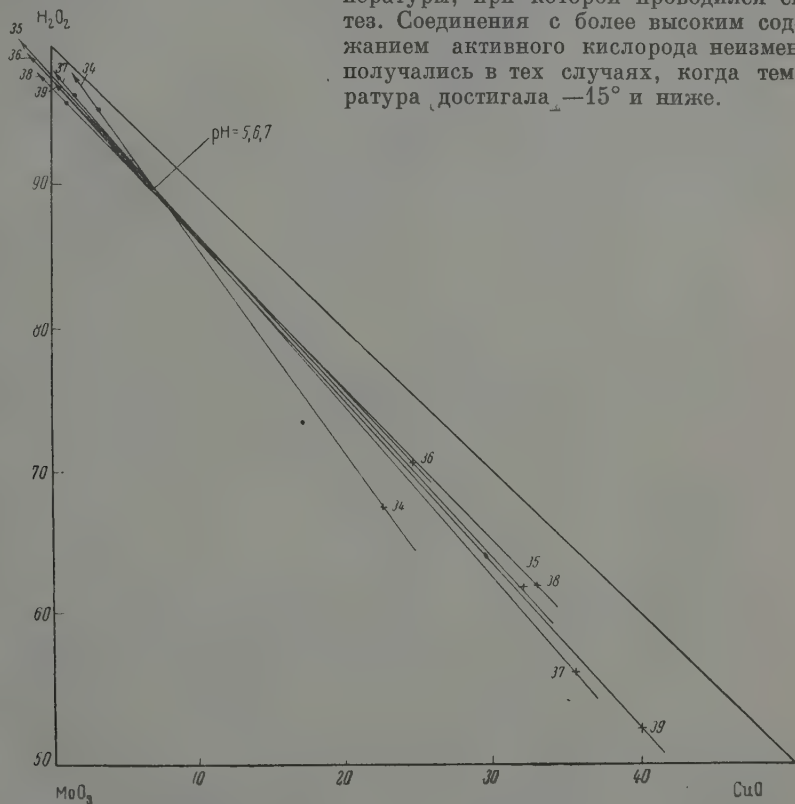
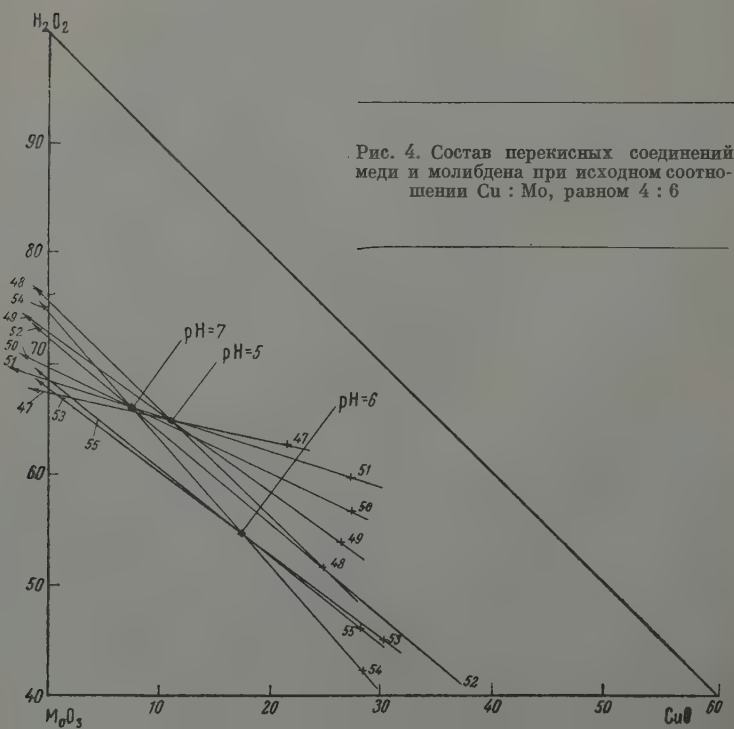
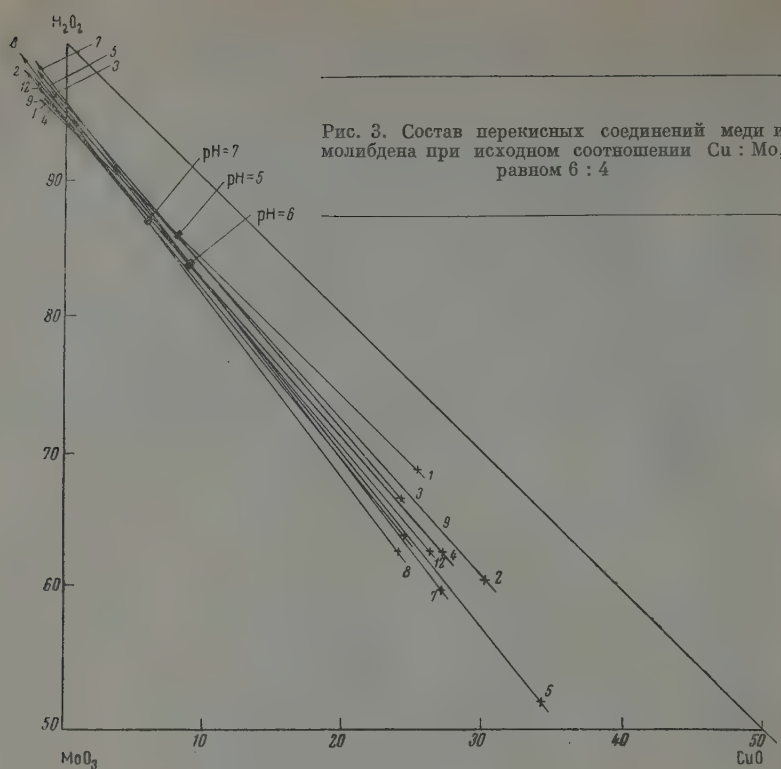


Рис. 2. Состав перекисных соединений меди и молибдена при исходном соотношении  $\text{Cu} : \text{Mo}$ , равном 7 : 3

Перекисные соединения смесей сульфатов меди и молибдата натрия. Сложные перекисные соединения сульфата меди и молибдата натрия получались при четырех различных соотношениях компонентов и при трех рН = 5,0; 6,0 и 7,0.

Жидкая фаза при рН = 5,0, независимо от соотношения компонентов, получается светло-зеленого цвета и постепенно темнеет; при рН = 6,0 она имеет желто-зеленую окраску. Наконец, при рН = 7,0 окраска зависит от относительного содержания компонентов. Если отношение меди к молибдену равно 7 : 3 или 6 : 4, жидкая фаза — желто-зеленого цвета, а если 4 : 6 и 3 : 7, цвет раствора вначале красно-бурый, но быстро обесцвечивается.



«Остаток» же при  $\text{pH} = 5,0$  и  $6,0$  получается всегда коричневый, а при  $\text{pH} = 7,0$  — красно-коричневый.

Результаты опытов изображены на рис. 2—5.

Из опытных данных видно, что сульфат меди с молибдатом натрия образуют много смешанных неустойчивых промежуточных соединений бертоллидного типа с большим или меньшим содержанием перекиси водорода, в зависимости как от  $\text{pH}$  исходной смеси, так и от соотношения компонентов.

В перекисных соединениях, отвечающих исходным смесям с  $\text{pH} = 7,0$ , содержание активного кислорода наибольшее. Содержание же перекиси водорода в соединениях, отвечающих исходным смесям с  $\text{pH} = 6,0$ , наименьшее.

Чем больше соотношение меди и молибдена в исходных смесях, тем больше содержание активного кислорода в образующихся перекисных соединениях.

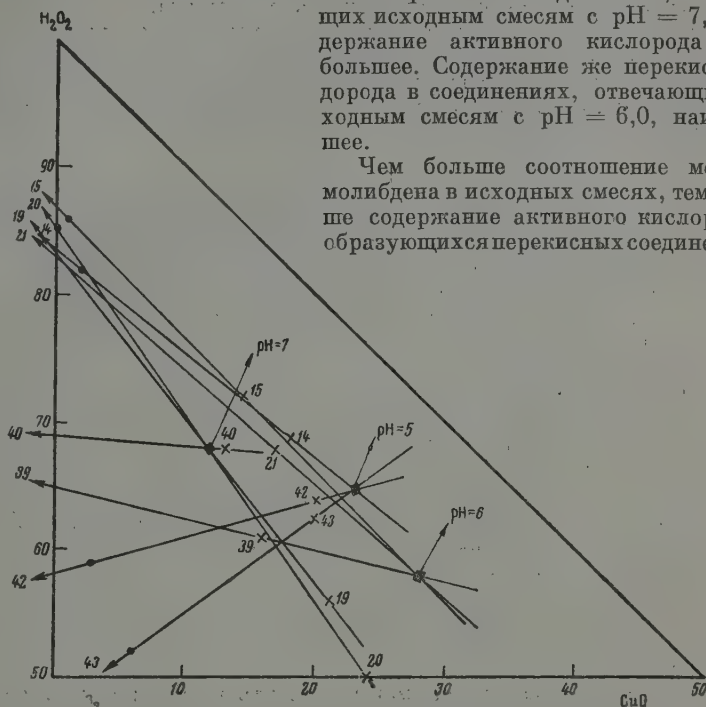


Рис. 5. Состав перекисных соединений меди и молибдена при исходном соотношении  $\text{Cu} : \text{Mo}$ , равном  $3 : 7$

Чем больше соотношение меди и молибдена в исходных смесях, тем меньшее влияние оказывает  $\text{pH}$  исходного раствора на содержание активного кислорода в смешанных пероксидах: так смесям с соотношением меди и молибдена, равным  $7 : 3$  с разными исходными  $\text{pH}$  ( $5,0$ ;  $6,0$  и  $7,0$ ), отвечает одно перекисное соединение  $4\text{CuO} \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 127\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Исходным растворам с отношением меди и молибдена, равным  $6 : 4$  с разными тремя  $\text{pH}$ , соответствуют и три различных пероксида, но они близки по составу:

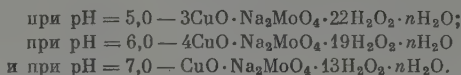
при  $\text{pH} = 5,0$  —  $5\text{CuO} \cdot 2\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 122\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  
 при  $\text{pH} = 6,0$  —  $2\text{CuO} \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 47\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  
 и при  $\text{pH} = 7,0$  —  $3\text{CuO} \cdot 2\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 102\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,

Составы пероксидов, отвечающих исходным растворам с отношением меди и молибдена, равным  $4 : 6$ , уже больше разнятся между собой:

при  $\text{pH} = 5,0$  —  $\text{CuO} \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  
 при  $\text{pH} = 6,0$  —  $\text{CuO} \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  
 и при  $\text{pH} = 7,0$  —  $\text{CuO} \cdot 2\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 21\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



Перекисные соединения, отвечающие исходным растворам разных рН с отношением меди и молибдена 3 : 7, уже сильно разнятся по содержанию в них активного кислорода:



(Во всех случаях приведены эмпирические формулы.)

Следует отметить соответствие данных по катализу и по синтезу перекисных соединений, которое особенно наглядно проявляется в опытах при  $\text{pH} = 6,0$ : относительно меньшая, чем при  $\text{pH} = 5,0$  каталитическая активность и относительно меньшее содержание активного кислорода в смешанных пероксидах.

### Выводы

1. Проведено параллельное исследование изменения каталитической активности и изменения состава образующихся перекисных соединений системы из солей меди и молибдена при различных соотношениях компонентов и при трех разных рН среды, равных 5,0; 6,0 и 7,0.

2. Отдельно взятый хлорид меди обладает незначительной каталитической активностью при  $\text{pH} = 5,0$  и 6,0; при  $\text{pH} = 7,0$  по прошествии 6 час. от начала опытов константа скорости скачкообразно возрастает.

3. Смешанные медномолибденовые катализаторы обладают значительным каталитическим эффектом. Активность их зависит как от соотношений компонентов, так и от рН среды. Наибольшая каталитическая активность проявляется при  $\text{pH} = 7,0$ . Максимум соответствует отношению меди и молибдена, равному 1 : 1. При  $\text{pH} = 6,0$  наблюдается наименьшая скорость катализа с максимумом при отношении меди и молибдена, равном 6 : 4. При  $\text{pH} = 5,0$  максимум активности отвечает отношению меди и молибдена, равному 7 : 3.

4. Наблюдается соответствие между активностью смешанных катализаторов и составом перекисных соединений: чем выше константа скорости реакции, тем больше активного кислорода содержат образующиеся пероксисоединения.

5. Полученные результаты могут служить подтверждением теории о механизме каталитического распада перекиси водорода через неустойчивые промежуточные перекисные соединения.

Академия наук СССР  
Институт общей и неорганической химии  
Курганский сельскохозяйственный  
институт

Поступила  
20.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. М. Перельман и А. К. Верховская, Ж. физ. химии, Сб. кинетика и катализ, 1960.
2. A. Kiss, E. Ledeger, Rec. trav. chim., 46, 453, 1927.
3. H. Euler, B. Jansson, Monatsh. Chem., 53—54, 1014, 1929.
4. F. Haber, J. Weiss, Naturwissenschaften, 20, 948, 1932.
5. W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George and R. R. Hargrave, Trans. Faraday Soc., 47, 462, 1951.
6. Е. И. Шпитальский, Н. Н. Петин, Б. А. Коновалова, ЖРФХО, 60, 1237, 1928.
7. Е. И. Шпитальский, Н. Н. Петин и Е. И. Бурова, ЖРФХО, 60, 1271, 1928.
8. Е. Шпитальский и А. Функ, Z. phys. Chem., 126, 1927.
9. Н. И. Кобозев и Н. Н. Соколов, Ж. физ. химии, 4, 275, 1933.
10. Г. А. Богданов и Н. Н. Петин, Ж. общ. химии, 12, 607, 598, 1942.
11. Г. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и В. А. Щербинин, Ж. физ. химии, 30, 889, 1956.
12. Л. А. Николаев, Ж. Физ. химии, 25, 1951; 27, 1953, 31, 1957.

PEROXIDE COMPOUNDS IN THE SYSTEM  $\text{CuSO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ *A. K. Verkhovskaya and F. M. Perel'man (Moscow)*

## Summary

A parallel study has been carried out of the changes in catalytic activity and in composition of peroxides formed from copper and molybdenum salts. The ratio of the components was varied and the pH of the medium had the values 5.0, 6.0 and 7.0. Copper chloride alone possesses very low catalytic activity at pH 5.0 and 6.0; At pH 7.0 the rate constant increases in jumps 6 hours after the beginning of the run. Mixed copper — molybdenum catalysts exert a considerable catalytic effect. Their activity depends upon the ratio of the components and upon the pH of the medium. The highest catalytic activity appears at pH 7.0. The maximum corresponds to a copper — molybdenum ratio 50 : 50. The lowest rate of catalysis is observed at pH 6.0 with a maximum at a copper: molybdenum ratio 60 : 40. At pH 5.0 maximum activity corresponds to a copper — molybdenum ratio 70 : 30. A correspondence is observed between the activity of mixed catalysts and the peroxide composition; the higher the rate constant of reaction the more the amount of active oxygen in the peroxides formed. The results may serve as support for the theory of catalytic decomposition of hydrogen peroxide through unstable intermediate peroxides.

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФТОРИСТОГО БОРА НА ОКСИ АЛЮМИНИЯ И ИХ РОЛЬ В КАТАЛИЗЕ. II

*Т. В. Антипина и Е. М. Чередник*

В ранее опубликованных работах [1, 2] было показано, что предварительная обработка окиси алюминия фтористым бором вызывает резкое увеличение каталитической активности в реакции крекинга кумола. Возрастание каталитической активности исходной окиси алюминия было объяснено возможностью образования поверхностного каталитически активного химического соединения, которое образуется в результате возникновения донорно-акцепторной связи между атомами бора и кислорода. При этом ослабляется связь между атомами гидроксильной группы, что может приводить к возрастанию кислотных свойств на поверхности модифицированного катализатора.

В настоящей работе продолжалось изучение свойств поверхностного химического соединения, образующегося при адсорбции фтористого бора на  $Al_2O_3$  и являющегося каталитически активным в реакции крекинга кумола. Так как процесс образования поверхностного соединения мы связываем с наличием на поверхности  $Al_2O_3$  гидроксильных групп, то представляло определенный интерес изучить свойства поверхностного соединения  $BF_3$  на образцах окиси алюминия, различающихся концентрацией гидроксильных групп на поверхности.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного образца была выбрана, как и в прежних работах, промышленная черепковая  $Al_2O_3$ . Изменение концентрации гидроксильных групп достигалось прокаливанием образцов в интервале температур 300—1000°.

Методика очистки фтористого бора, его адсорбции на катализаторах были подробно описаны в ранее опубликованных работах [1, 2]. Каталитическая активность образцов  $Al_2O_3$ , обработанных фтористым бором, устанавливалась по изучению на них кинетики реакции крекинга кумола при 400°. Условия проведения опытов и обработка экспериментальных данных были описаны в ранее выполненной работе [1]. Все экспериментальные данные по кинетике крекинга кумола обрабатывались при помощи уравнения А. В. Фроста [3], описывающего кинетику протекания реакции в потоке

$$\bar{v}_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta \bar{v}_0 y, \quad (1)$$

где  $\bar{v}_0$  — объемная скорость (моль/л час),  $y$  — степень превращения,  $\alpha$  и  $\beta$  — величины, не зависящие от  $\bar{v}_0$  и  $y$ .

Для определения концентрации поверхностного химического соединения использовался метод количественного определения фтора\*, основанный на выделении кремнефтористоводородной кислоты, затем силикофторида, который реагировал с хлористым кальцием. Полученная кислота оттитровывалась точным раствором едкого бария, титр которого устанавливался весовым методом по серной кислоте. Содержание фтора в наших модифицированных катализаторах вычислялось по следующей формуле:

$$A = \frac{T \cdot 57 \cdot 100}{c \cdot 171,36},$$

\* Мы использовали методику количественного определения фтора, разработанную в аналитической лаборатории ВНИИНЕФТИХИМ (Ленинград).

где  $A$  — содержание фтора в анализируемом веществе, в вес.%,  $T$  — титр раствора едкого бария;  $v$  — количество раствора едкого бария, пошедшее на титрование, в мл,  $c$  — навеска анализируемого вещества, в г.

Специально поставленные опыты показали, что присутствие бора не влияет на точность определения фтора ( $\pm 0,05\%$ ).

Условия приготовления образцов и их обозначения приводятся в табл. 1.

Результаты изучения кинетики крекинга кумола на данных образцах, обработанные по уравнению А. В. Фроста, представлены на рис. 1.

В координатах  $\bar{v}_0 \ln \frac{1}{1-y}$  —  $v_0 y$  экспериментальные данные, согласно уравнению (1), укладываются на прямые линии, тангенс угла наклона которых определяет величину  $\beta$  в данном уравнении. Как видно из рис. 1, величина  $\beta$  имеет одинаковое значение для всех изученных образцов. Равенство величины  $\beta$  единицы для реакции крекинга кумола наблюдалось ранее Топчиевой [4, 5] и одним из авторов [6] при изучении крекинга кумола на алюмосиликатных катализаторах. Сопоставление этих результатов дает возможность предположить, что механизм протекания реакции крекинга кумола на изученных в данной работе образцах может быть сходен с механизмом для алюмосиликатных катализаторов.

Отрезки, отсекаемые прямыми линиями при их продолжении на оси ординат, определяют значения величин  $\alpha$ , пропорциональных константам скоростей реакций [3]. Как видно из приводимых рисунков, значения величин  $\alpha$  изменяются в зависимости от условий получения модифицированных образцов.

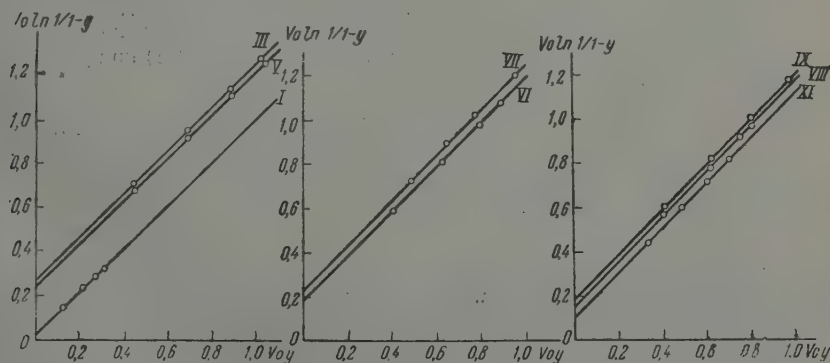


Рис. 1. Кинетика крекинга кумола при  $400^\circ$  на различных образцах. Нумерация соответствует табл. 1

Значения величин  $\alpha$  для изученных образцов приводятся в табл. 1, откуда видно, что с ростом температуры прокаливания исходного образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$  величина  $\alpha$  уменьшается. Так, при температуре адсорбции фтористого бора  $450^\circ$  с ростом температуры прокаливания образца от  $300$  до  $900^\circ$  значение величины  $\alpha$  уменьшается от  $0,27$  до  $0,12$ . Аналогичная зависимость наблюдается и для адсорбции  $\text{BF}_3$  при  $400^\circ$ : изменение температуры прокаливания от  $300$  до  $700^\circ$  вызывает уменьшение величины  $\alpha$  от  $0,24$  до  $0,16$ .

Следует отметить, что образцы II и IV не сохраняли постоянную активность на реакцию крекинга кумола. После проведения 2—3 опытов образец терял активность (очевидно в этом случае образовывалось мало устойчивое в условиях опыта поверхностное химическое соединение).

Однако свежеприготовленные образцы обладали одинаковой активностью, как это видно из табл. 2.

Поскольку на двух других образцах — VI и VIII — с температурой адсорбции  $\text{BF}_3$   $400^\circ$  была изучена кинетика крекинга кумола в достаточном интервале изменения объемных скоростей и было применено уравнение (1), то мы сочли возможным, используя воспроизводимые точки для образцов II и IV, рассчитывать по уравнению (1) значения величин  $\alpha$  для этих образцов.

Таблица 2

Образец	$\bar{v}_0$	$\frac{1}{\bar{v}_0}$	$y$	$\bar{v}_0 y$	$\bar{v}_0 \ln \frac{1}{1-y}$
II	0,737	1,358	60,6	0,446	0,686
	0,737	1,358	60,9	0,449	0,691
IV	0,734	1,360	59,3	0,436	0,659
	0,734	1,360	59,6	0,438	0,664

Так как для образцов с температурой адсорбции  $400^\circ$  два значения  $\alpha$  были рассчитаны, то представляло определенный интерес проследить за изменением степени превращения кумола при одной и той же объемной скорости 0,7 мг/г час для катализаторов с другими температурами прокаливания. Как видно из рис. 2, а, с ростом температуры прокаливания катализатора от  $300$  до  $900^\circ$  для образцов с температурой адсорбции  $450^\circ$  величина  $y$  падает от 63 до 46%, а для образцов с температурой адсорбции  $400^\circ$  — от 63 до 43%.

Интересно отметить поведение образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предварительно прокаленного при  $1000^\circ$ , который после адсорбции обладал меньшей активностью на реакцию крекинга кумола ( $y = 10\%$ ) по сравнению

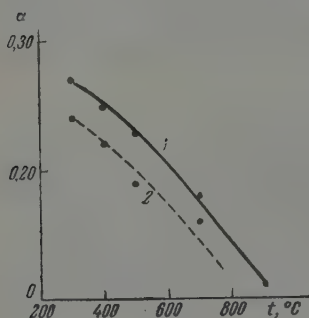


Рис. 2. Зависимость кажущейся константы скорости реакции от температуры прокаливания. Температура адсорбции  $\text{BF}_3$ : 1 —  $450^\circ$  и 2 —  $400^\circ$

с исходным образцом ( $y = 13$ — $15\%$ ), прокаленным при  $500^\circ$ . Уменьшение активности, вероятно, можно объяснить структурными изменениями и значительным уменьшением концентрации гидроксильных групп в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, изложенные выше экспериментальные данные показывают, что каталитическая активность модифицированных катализаторов  $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  возрастает с увеличением концентрации гидроксильных групп на поверхности и с ростом температуры адсорбции  $\text{BF}_3$ .

Для того чтобы выяснить, связано ли это изменение с концентрацией поверхностного химического соединения, образующегося при адсорбции  $\text{BF}_3$  на окиси алюминия, мы считали целесообразным использовать метод анализа на фтор в твердом катализаторе. Ранее [1, 2] было показано, что поверхностное соединение фтористого бора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , каталитически активное на реакцию крекинга кумола, устойчиво как к кислороду воздуха, так и к нагреванию до  $500$ — $600^\circ$ .



Зависимость кажущейся константы скорости реакции и степени превращения  $y$  от содержания фтора (%) приводится на рис. 3. Как видно из рис. 3, величины  $\alpha$  и  $y$  зависят от содержания фтора в образцах, причем на одну и ту же кривую (как  $\alpha$  — %F, так и  $y$  — %F) попадают точки с температурой адсорбции  $\text{BF}_3$  400 и 450°. Поэтому можно предполагать, что возрастание каталитической активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после адсорбции фтористого бора связано с образованием поверхностного химического соединения, концентрация которого зависит от химической природы поверхности

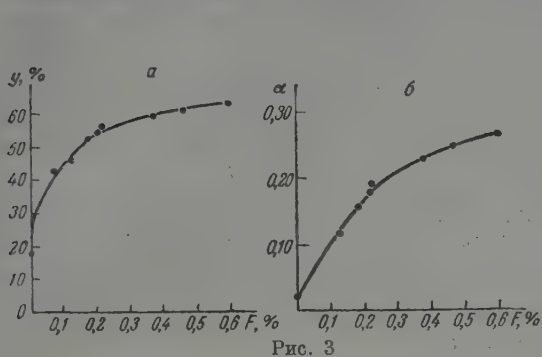


Рис. 3

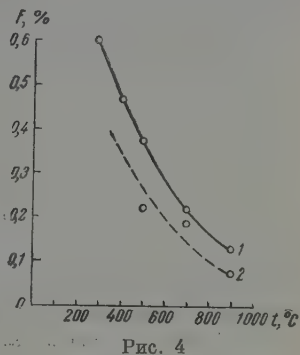


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость: а — степени превращения кумола и б — кажущейся константы скорости реакции от содержания фтора в образцах катализаторов

Рис. 4. Зависимость процентного содержания фтора в образцах от температуры прокаливания образца: 1 — 450°; 2 — 400°

катализатора и определяется содержанием фтора в образцах. Это положение подтверждается также зависимостью концентрации фтора от температуры предварительного прокаливания исходных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. е. от концентрации ОН (рис. 4).

Кроме того, рассмотрение приведенных данных дает возможность заключить, что изменение температуры адсорбции от 400 до 450° не меняет свойств поверхностного химического соединения, так как изменение  $\alpha$  и  $y$  зависят только от концентрации фтора в образце. Вероятно, образующиеся при этих условиях химические соединения имеют одинаковый характер связи  $\text{BF}_3$  с ОН, т. е. одинаковый характер связи  $\text{B}-\text{O}$ .

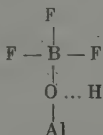
Так как вышеприведенные экспериментальные данные показали определенную связь каталитической активности с концентрацией фтора в образцах катализатора, то целесообразно было изучить для одного и того же образца каталитическую активность при постепенном уменьшении в нем концентрации фтора.

Как отмечалось выше, поверхностное химическое соединение фтористого бора на окиси алюминия, каталитически активное на реакцию крекинга кумола, является устойчивым в условиях проведения опытов. Однако ранее нами было показано [1], что поверхностное соединение  $\text{BF}_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , активное на реакцию дегидратации этилового спирта, легко разрушается парами воды, образующимися при дегидратации этанола. Так как оба поверхностных соединения, образующиеся при одинаковых условиях, вероятно, имеют сходное строение, но отличаются прочностью связи фтористого бора с гидроксильной группой, то можно было ожидать, что гидратация модифицированного катализатора в более жестких условиях будет разрушать поверхностное соединение, ведущее крекинг кумола. Мы попытались разрушить поверхностное соединение, обрабатывая образцы катализаторов парами воды.

Обработка парами воды проводилась при 150° со скоростью подачи воды 10 мл/час. После каждой обработки следовала регенерация при 500° и за-

тем определялось изменение степени превращения кумола. Определение фтора проводилось после шестикратной обработки парами воды. Кинетика смывания поверхностного соединения была изучена для образцов III и VI. Для образца VI при объемной скорости  $\bar{v}_0 = 0,687$  после шестикратной обработки степень превращения кумола снизилась от 55 до 42%, для образца III при тех же условиях — от 63 до 57%. При этом содержание фтора для VI образца уменьшилось от 0,222 до 0,129% и для III образца — от 0,596 до 0,340%. Итак, полученные результаты показывают, что поверхностное соединение, каталитически активное на крекинг кумола, разрушается парами воды, но довольно медленно. Кроме того, интересно отметить, что, несмотря на разрушение поверхностного соединения, приведшего к образованию образцов с меньшим содержанием фтора, мы получили катализаторы, активность которых на реакцию крекинга кумола определялась оставшимся количеством фтора. Значения степеней превращения попадали на кривую зависимости  $y$  — %F (рис. 3, а).

Таким образом, на основании результатов, полученных в данной работе, можно полагать, что каталитическая активность окиси алюминия, адсорбировавшей фтористый бор, зависит от концентрации образующегося поверхностного химического соединения, которая определяется содержанием фтора в катализаторе. Этот факт не находится в противоречии с предложенным ранее [2] строением поверхностного химического фтористого бора с окисью алюминия:



Полученные данные также подтверждают высказанные ранее представления о том, что адсорбция фтористого бора увеличивает кислые свойства поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ослабляя связь внутри OH, и делает более подвижным ион водорода. На основании вышеприведенной схемы поверхностное химическое соединение можно представить как кислоту Брэнстеда с подвижным водородным ионом, который определяет каталитические свойства модифицированного катализатора в реакции крекинга кумола.

Авторы выражают благодарность проф. К. В. Топчиевой за интерес и помощь в работе.

### Выводы

1. Каталитическая активность модифицированных катализаторов и  $\text{BF}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$  в реакции крекинга кумола возрастает с увеличением концентрации гидроксильных групп на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и с ростом температуры адсорбции  $\text{BF}_3$  и зависит от содержания в них фтора.

2. Поверхностное химическое соединение, образующееся при адсорбции  $\text{BF}_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и каталитически активное в реакции крекинга кумола для образцов, обладающих стабильной активностью, медленно разрушается при обработке их парами воды при  $150^\circ$ .

Московский государственный  
университет

Поступила  
20.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Антипина, Е. Н. Авдонина, Ж. физ. химии, 33, 192, 1959.
2. Т. В. Антипина, Г. П. Кондратьева, Сб. «Кинетика и катализ», Изд-во АН СССР (в печати).
3. А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, № 3—4, 111, 1946.
4. К. В. Топчиева, Докл. АН СССР, 74, 1109, 1950.
5. Н. В. Топчиева, Докл. АН СССР, 80, 635, 1951.
6. Т. В. Антипина, Р. М. Норкина, Вестн. Моск.-ун-та, № 4, 197, 1958.

## SURFACE CHEMICAL COMPOUNDS OF BORON FLUORIDE ON ALUMINUM OXIDE AND THEIR ROLE IN CATALYSIS. II.

*T. V. Antipina and E. M. Cherednik (Moscow)*

## S u m m a r y

It has been shown that the catalytic activity of modified  $\text{BF}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in the cracking of cumene increases with increasing concentration of hydroxyl groups on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface and with increasing temperature of adsorption of  $\text{BF}_3$ . It also depends upon the fluorine content of the catalysts. The surface chemical compound formed during adsorption of  $\text{BF}_3$  on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and catalytically active in the cumene cracking reaction has been shown, in the case of specimens with stable activity, to slowly decompose on treating the latter with water vapor at  $150^\circ\text{C}$ .

---

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭФИРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ОКТАДЕКАНА

И. В. Березин и А. М. Рагимова

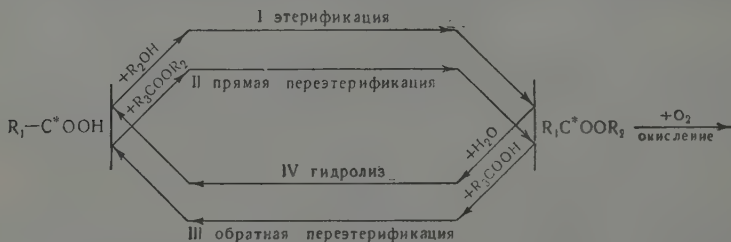
Нами было показано [1], что кислоты в среде окисляющегося октадекана подвергаются реакциям декарбоксилирования и этерификации. Полученные кинетические кривые не имели температурной зависимости, что объяснялось нами протеканием реакции в диффузионной области. С целью получения более полных результатов опыты с добавками каприновой кислоты были повторены в другом реакторе, где наблюдался четкий температурный ход [2]. В настоящей работе рассматриваются реакции этерификации, имеющие место в процессе окисления.

## Экспериментальная часть

Каприновая кислота, меченная в карбоксильной группе радиоуглеродом  $C^{14}$ , вводилась в октадекан через 0,5 и 8 час. после начала окисления при 130, 140, 150°. Методика эксперимента и анализ полученных продуктов аналогичны описанному ранее [1]. На рис. 1 изображены кинетические кривые радиоактивной каприновой кислоты, перешедшей в сложноэфирную фракцию. На рис. 2 показаны кинетические кривые накопления радиоактивных эфиров и выделения радиоактивного углекислого газа при 130° (в данном случае добавка производилась на 8-м часу окисления). На рис. 3 представлены кинетические кривые накопления кислот и сложных эфиров в этих опытах.

Кинетическая кривая накопления радиоактивных сложных эфиров при 130° (рис. 1) имеет S-образный вид на начальном участке. При введении радиоактивной кислоты в развившуюся реакцию (рис. 2) начальное ускорение исчезает, но предельная глубина остается практически той же. С повышением температуры предельная концентрация радиоактивных эфиров падает.

Внедрение радиоактивной каприновой кислоты в сложноэфирную фракцию является результатом ряда реакций, схема которых приведена ниже.



Образование радиоактивных сложных эфиров протекает по двум путям: I — этерификацией меченой каприновой кислоты спиртами, образующимися при окислении; II — перэтерификацией (ацидолизом) нерадиоактивных сложных эфиров меченой каприновой кислотой.

По мере накопления радиоактивных сложных эфиров возрастает скорость обратных реакций. Одной из них является реакция гидролиза (IV). Поскольку, однако, в наших опытах вода интенсивно удалялась из сферы окисления, этой реакцией можно пренебречь. Значительно большую роль играет реакция обратной переэтерификации (III) радиоактивных эфиров нерадиоактивными кислотами, а также реакция окисления сложных эфиров (V). Скорость двух последних процессов (III и V) возрастает по ходу реакции и вскоре уравнивает скорость прямой этерификации и ацидолиза (I и II). В результате такого равновесия общая скорость внедрения меченой каприновой кислоты в сложноэфирную фракцию становится равной нулю. В дальнейшем концентрация радиоактивных сложных эфиров медленно падает вследствие увеличения концентрации кислот и возрастания скорости процесса обратной переэтерификации.

Для подтверждения предположений о роли в реакции процессов обратной переэтерификации и окисления сложных эфиров нами были проведены опыты с введением в окисляющийся октадекан метилоктилкаприната, меченного  $C^{14}$  по карбонильной группе (130°, 5,5 часа после начала реакции). Результаты представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что накопление радиоактивной каприновой кислоты за счет реакции переэтерификации нерадиоактивными кислотами (это единственный путь ее образования, если пренебречь гидролизом) происходит с весьма значительной скоростью. Реакция окисления метилоктилкаприната, сопровождающаяся выделением

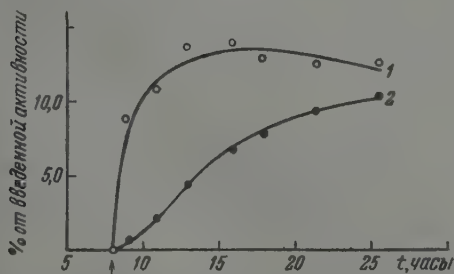


Рис. 2. Кинетические кривые: накопления: 1 — радиоактивных сложных эфиров и 2 — углекислого газа при 130°; добавка радиоактивной каприновой кислоты на 8-м часу

радиоактивного углекислого газа, идет значительно медленнее, причем часть  $CO_2$  получается за счет окислительного декарбоксилирования образующейся каприновой кислоты.

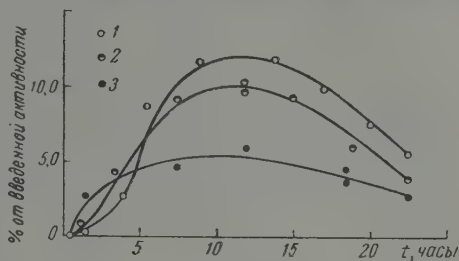


Рис. 1. Кинетические кривые накопления радиоактивных сложных эфиров: 1 — 130°; 2 — 140°; 3 — 150°. Добавка радиоактивной каприновой кислоты через 0,5 часа

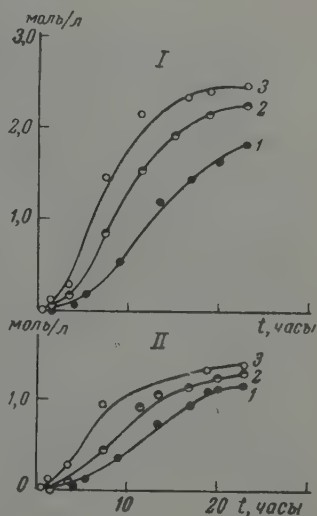


Рис. 3. Кинетические кривые: I — накопления кислот; II — накопления эфиров: 1 — 130°, 2 — 140°, 3 — 150°



Рассмотрим вопрос о концентрациях сложных эфиров, образующихся путем прямой этерификации. Константа скорости этерификации, как следует из работ ряда авторов, мало меняется в гомологических рядах кислот и спиртов [3, 4]. Можно считать, например, что при реакции с циклогексанолом константа скорости для всех кислот нормального строения практически постоянна, начиная с пропионовой кислоты, и равна 65—75%

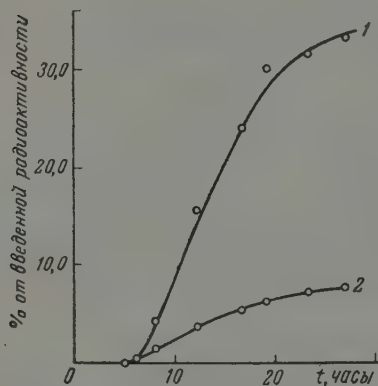


Рис. 4. Кинетические кривые радиоактивных продуктов при добавке меченого эфира (130°): 1 — кислоты; 2 — углекислый газ. Добавка на 5,5 часу

от величины константы для уксусной кислоты. Исключением являются только масляная и валериановая кислоты, для которых значения этой константы составляют 56—60% от значения для уксусной кислоты.

Учитывая это обстоятельство, а также то, что кислоты образующиеся при окислении октадекана в наших условиях содержат в среднем 11 атомов углерода [1], можно рассматривать их в реакции этерификации как одну кислоту, близкую по своим свойствам к каприновой. Поэтому скорость накопления сложных эфиров (пренебрегая их гидролизом и окислением) в реакции окисления октадекана можно записать следующим образом:

$$\frac{d[\Phi]}{dt} = k_I [\text{Спирты}][\text{К-ты}]. \quad (1)$$

Скорость накопления радиоактивных эфиров выражается сложнее:

$$\frac{d[\Phi^*]}{dt} = k_I [\text{Спирты}][\text{К-та}^*] + k_{II} [\Phi][\text{К-та}^*] - k_{III} [\Phi^*][\text{К-ты}]. \quad (2)$$

Звездочками отмечены радиоактивные вещества, индексы при константах соответствуют реакциям на схеме.

Для начального участка кинетической кривой накопления радиоактивных эфиров третий член правой части (2) мал и им можно пренебречь, не нарушая существенно равенства. Пренебрегая затем вторым членом, получаем:

$$\frac{d[\Phi^*]}{dt} > k_I [\text{Спирты}][\text{К-та}^*]. \quad (3)$$

Из (1) и (3) имеем

$$\frac{[\Phi]}{[\Phi^*]} < \frac{\int k_I [\text{Спирты}][\text{К-ты}] dt}{\int k_I [\text{Спирты}][\text{К-та}^*] dt} = \frac{[\overline{\text{К-ты}}] \int [\text{Спирты}] dt}{[\overline{\text{К-та}^*}] \int [\text{Спирты}] dt} = \frac{[\overline{\text{К-ты}}]}{[\overline{\text{К-та}^*}]}, \quad (4)$$

так как подынтегральные функции по условию одинаковы (чертой обозначены средние концентрации кислот). Из (4) получаем

$$\frac{[\Phi]}{[\text{К-ты}]} < \frac{[\Phi^*]}{[\text{К-та}^*]}. \quad (5)$$

Рассмотрим один из опытов при 140° (рис. 1). За 5 час. реакции в сложнэфирную фракцию перешло 7% радиоактивной каприновой кислоты и 6,5% подверглось реакции декарбосилирования. Таким образом, средняя концентрация каприновой кислоты на этом отрезке времени составляет около 90% от введенной. Следовательно,  $\frac{[\Phi^*]}{[\text{К-та}^*]} = 0,08$ . Средняя концентрация кислот за 5 час. составляет 0,15 моль/л, и согласно (5), концентрация сложных эфиров  $[\Phi] < 0,012$  моль/л. Из анализа, однако, следует, что со-

держание эфиров в рассматриваемой точке равно 0,2 моль/л. Следовательно, путем прямой этерификации при окислении октадекана образуется лишь весьма незначительная часть определяемых аналитически сложных эфиров.

К интересному выводу приводит нас анализ кинетических соотношений в точке максимума на кривой образования радиоактивных эфиров. Для этого момента времени имеем из (2)

$$\frac{[\text{Эф}^*]}{[\text{К-та}^*]} = \frac{k_I [\text{Спирты}] + k_{II} [\text{Эф}]}{k_{III} [\text{К-ты}]} \quad (6)$$

Из литературных данных следует, что константа скорости этерификации много меньше константы скорости переэтерификации  $k_I \ll k_{II}$  [3, 5, 6]. Пренебрегая в (6) соответствующим членом, а также учитывая, что  $k_{II} \approx k_{III}$ , имеем для точки максимума

$$\frac{[\text{Эф}^*]}{[\text{К-та}^*]} \approx \frac{[\text{Эф}]}{[\text{К-ты}]} \quad (7)$$

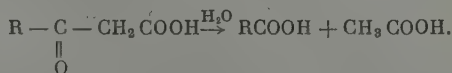
В таблице приведены значения концентраций сложных эфиров, рассчитанные согласно (7) по данным рис. 1 и 3 и работы [2].

Температура, °C	Время, часы	Общая концентрация эфиров по анализу, моль/л	Концентрация эфиро- в по уравнению (7), моль/л	% истин- ных эфиров
130	11	0,5	0,10	20
140	11	0,8	0,17	21
150	11	1,1	0,15	14

Из приведенного рассмотрения, несмотря на его оценочный характер, следует, что среди так называемых сложных эфиров, определяемых аналитически, истинных сложных эфиров, способных вступать в реакцию переэтерификации с кислотами, содержится лишь около 15—20%. Остальная часть представляет собой соединения, которые реагируют со щелочью с образованием солей жирных кислот или подобных им соединений, но сложными эфирами не являются.

Этот вывод о характере эфиров, образующихся при жидкофазном окислении углеводородов, находится в хорошем согласии с данными работ Б. Н. Тютюнникова [7], А. Н. Постольного [8] и Лейбнитца с сотр. [9]. Первые два автора, исследуя свойства эфирных продуктов, образующихся при промышленном окислении природного парафина, приходят к выводу, что среди них присутствуют в значительных количествах вещества кетоненольного характера, реагирующие со щелочью.

В обширном исследовании [9] показано, что значительную часть эфирных соединений, образующихся при жидкофазном окислении парафина, составляют кетокислоты (в основном  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислоты) обработка которых щелочью приводит к образованию дополнительных кислот (в виде солей), например



В наших экспериментах определение сложных эфиров производилось спектрографически по оптической плотности при частоте  $1738 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует центру полосы поглощения сложноефирного карбонила [10]. Известно, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -дикарбонильные соединения [11, 12] имеют сложный спектр в карбонильной области, причем у многих соединений наблюдается заметное поглощение в области  $1738 \text{ см}^{-1}$ . Этим, по-видимому,



Таким образом, предположение о возможном образовании истинных сложных эфиров «некислотным» путем не выдерживает экспериментальной проверки. Из этого следует, что единственным источником их возникновения является реакция этерификации.

### Выводы

1. Среди сложноэфирных продуктов, образующихся при жидкофазном окислении октадекана, истинные сложные эфиры содержатся в количестве, не превышающем 20%.

2. Окисление метилгептадецилкетона в среде окисляющегося октадекана приводит к образованию только кислот в качестве первичных стабильных продуктов.

3. Главным путем образования истинных сложных эфиров при окислении октадекана является реакция этерификации.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила  
22.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Березин, А. М. Рагимова, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1733, 1959.
2. И. В. Березин, А. М. Рагимова. Сб. «Кинетика и катализ», Из-во АН СССР, М., 1960, стр. 68.
3. R. A. Fairclough, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 593, 1939.
4. Tables of Chem. Kin. Homog. Reactions; U. S. A. Bureau of Stand., № 510, 1951, стр. 83.
5. E. Cherbulier, M. Fuld, Helv. chim. acta, 35, 1280, 1952.
6. I. L. Bolin, Z. anorgan. Chem., 177, 227, 1929.
7. В. Н. Тютюнников, А. Н. Постольный, Маслоб.-жир. пром-сть, № 4, 26, 1958.
8. А. Н. Постольный, Маслоб.-жир. пром-сть, № 8, 30, 1957.
9. E. Leibnitz, W. Herrmann, W. Hager, G. Heinze, R. Kaiser, O. Mittelstaedt, H. Moll, H. Schliff, J. pr. Chem., [4], 6, 145, 1958.
10. И. В. Березин, Г. Б. Мелузова, Ж. аналит. химии, 13, 476, 1958.
11. С. Н. Ананченко, И. В. Березин, И. В. Торгов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1644 1960.
12. Landolt-Börnstein, 6 Aufl., I. Band., 2 Teil, 1951.
13. И. В. Березин, Л. Г. Берзкина, Т. Н. Носова, Сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе», Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 101.

### INVESTIGATION OF THE ESTER FORMATION PROCESS IN THE LIQUID-PHASE OXIDATION OF OCTADECANE

*I. V. Berezin and A. M. Ragimova (Moscow)*

#### Summary

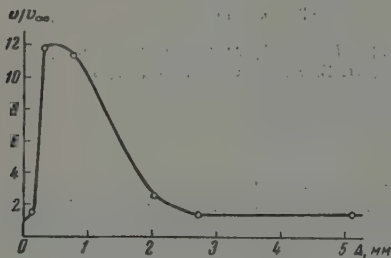
Ester formation in the liquid-phase oxidation of octadecane has been investigated by adding to the reaction mixture capric acid tracers labelled with  $C^{14}$  at the carboxyl group and assaying the ester fraction for radioactivity. It has been shown that there are no more than 20% true esters contained among the ester products. It has been found that oxidation of methylheptadecylketone in oxidizing octadecane medium leads to the formation of only acids as the primary stable products. Esterification has been shown to be the major pathway for the formation of true esters.

## СКОРОСТЬ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПОРОХА ПРИ НАЛИЧИИ НЕПЛОТНО ПРИЛЕГАЮЩЕЙ ОБОЛОЧКИ

Н. Н. Бахман

При горении пороха скорость воспламенения  $v$ , т. е. скорость пламени вдоль свободной поверхности заряда, граничащей с газом, часто превышает нормальную скорость горения  $v_n$ . В работе [1] это связывается прежде всего с обтеканием заряда горячими продуктами сгорания из-за наличия динамического повышения давления над горящей поверхностью (влияние конвекции можно исключить, взяв заряд, горящий сверху вниз).

Для проверки этих представлений можно, в частности, использовать то обстоятельство, что поле давлений и скоростей газа вблизи горящего торца заряда, а следовательно, и скорость воспламенения должны сильно зависеть от геометрических условий вблизи заряда. Нами была поставлена серия опытов, в которой цилиндрический заряд баллистит-



Изменение скорости воспламенения пороха в зависимости от величины зазора между зарядом и оболочкой

ного пороха диаметра  $d$  был помещен соосно с некоторым зазором  $\Delta$  в прочную цилиндрическую оболочку длиной  $\sim 10d$  из стекла или плексигласа, закрытую с нижнего конца. Верхний, открытый конец оболочки находился на уровне верхнего торца заряда. При помощи фоторегистра в атмосфере азота измерялась скорость воспламенения в функции зазора  $\Delta$ . При не слишком малых  $\Delta$  величина  $v$  была достаточно постоянной почти до самого конца горения как при  $p=1 \text{ атм}$ , так и при  $p=100 \text{ атм}$ . Однако при  $\Delta \leq 1 \text{ мм}$  и  $p=100 \text{ атм}$  лишь в части опытов имелся заметный начальный участок с  $v \approx \text{const}$ , в остальных же опытах скорость нарастала почти с самого начала горения.

На рисунке приведены результаты опытов при  $p=1 \text{ атм}$ . По оси ординат отложено отношение скорости воспламенения при данном зазоре к скорости воспламенения для свободно стоящего заряда ( $\Delta \rightarrow \infty$ ). При больших  $\Delta$  отношение  $v/v_\infty$  близко к единице. При уменьшении  $\Delta$  это отношение увеличивается, проходит через максимум и резко падает, достигая при  $\Delta=0$  значения  $v_n/v_\infty$ . Как видно из рисунка, уже при  $p=1 \text{ атм}$  в точке максимума достигается весьма значительное увеличение скорости воспламенения [ $(v/v_\infty)_{\text{макс}} \approx 12$  при  $\Delta \approx 0,35 \text{ мм}$ ]. При  $p=100 \text{ атм}$  значение  $v/v_\infty$  при данном  $\Delta$ , во всяком случае, выше, чем при  $p=1 \text{ атм}$ ; и при  $\Delta=0,1-0,2 \text{ мм}$   $v/v_\infty$  может составлять около 100, хотя недостаточная воспроизводимость опытов не позволяет построить кривую  $v/v_\infty = f(\Delta)$  при малых  $\Delta$ .

Было проведено также несколько опытов, в которых вблизи свободно стоящего заряда соосно с ним помещалось небольшое полукольцо. При



прохождении пламени мимо него скорость воспламенения на стороне заряда, обращенной к полукольцу, испытывала скачок, возвращаясь затем к первоначальному значению. На противоположной стороне заряда существенных колебаний скорости не происходило.

Таким образом, проведенные опыты подтверждают предположения о роли обтекания заряда продуктами сгорания [1].

### Выводы

Показано, что скорость пламени вдоль граничащей с газом поверхности заряда пороха может значительно увеличиваться, если вблизи заряда имеются твердые стенки. Роль последних может выполнять неплотно прилегающая оболочка.

Академия наук СССР  
Институт химической  
физики

Поступила  
22.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев и А. И. Коротков, О зависимости скорости воспламенения от давления, «Физика взрыва», Изд-во АН СССР, сб. № 3, стр. 116.

---

### THE RATE OF IGNITION OF POWDER IN A NON-TIGHTLY-FITTED ENVELOPE

*N. N. Bachman (Moscow)*

#### S u m m a r y

It has been shown that the velocity of a flame along the surface of a charge of powder bounding with a gas may increase considerably in the presence of solid walls near the charge. The role of the wall may be fulfilled by a non-tightly fitted envelope.

---

## ИНИЦИИРУЮЩАЯ СТАДИЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

*Н. А. Соколова, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян*

В литературе прочно установилось представление о том, что иницирование реакций окисления различных углеводородов, если при этом не применяются какие-либо специальные методы, связано с реакцией между молекулами исходных веществ:



Как показано Н. Н. Семеновым [1], активационный барьер таких реакций мал и не превышает нескольких калорий. Поэтому скорость реакции пнициирования практически определяется эндотермикой реакции, которая находится как разность энергий разрыва связей, т. е.

$$q = Q_{R-H} - Q_{H-O_2}.$$

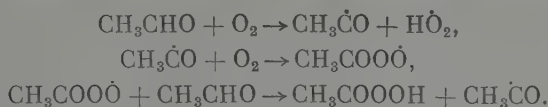
Эта величина для различных углеводородов и их производных будет различной. Так, например, для метана  $q = 101 - 47 = 54$  ккал. Для высших углеводородов парафинового ряда  $q$  соответственно меньше. При окислении альдегидов эндотермика иницирующего процесса должна быть еще меньше, поскольку энергия разрыва связи  $C-H$  в карбоксильной группе составляет величину около 80 ккал. Основываясь на этих представлениях, которые до настоящего времени не получили прямого экспериментального подтверждения, при таком акте иницирования должен образоваться радикал  $\dot{HO}_2$ , и последующая реакция этого радикала с исходным веществом должна привести к образованию  $H_2O_2$ . Следовательно, путем изучения кинетики накопления перекиси водорода можно получить представление о природе иницирующего акта. Исследование этого процесса связано с большим экспериментальными трудностями, поскольку нужно иметь уверенность в том, что  $H_2O_2$  образуется только в единственном процессе, связанном с актом иницирования, и не является продуктом других последующих радикальных стадий реакции. Поэтому при выборе объекта исследования не может быть применен какой-либо из низших углеводородов, поскольку большая энергия связи  $R-H$  требует ведения реакции при высоких температурах, где перекись водорода неустойчива и где для ее образования имеется ряд побочных путей. Поэтому для решения вопроса о природе иницирующей стадии значительно более пригодны альдегиды, обладающие наименьшей энергией связи  $R-H$ . Однако низший альдегид — формальдегид, для которого энергия связи составляет 79 ккал, также в данном случае непригоден, поскольку при его окислении появляется большое количество перекиси водорода [2—4], образование которой предполагается по цепной схеме:

1.  $CH_2O + O_2 \rightarrow \dot{CHO} + \dot{HO}_2$ ,
2.  $\dot{HO}_2 + CH_2O \rightarrow H_2O_2 + \dot{CHO}$ ,
3.  $\dot{CHO} + O_2 \rightarrow CO + \dot{HO}_2$ ,

где радикал  $\dot{HO}_2$  генерируется при развитии цепи.

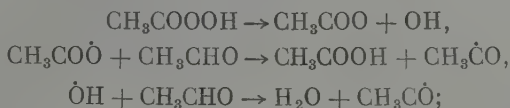
Наиболее пригодным для решения поставленной задачи оказывается ацетальдегид. Имеющиеся в литературе данные по изучению реакции окис-

ления ацетальдегида содержат предположительные сведения о наличии  $\text{H}_2\text{O}_2$  в продуктах реакции [5]. Известно [6, 7], что при низких температурах (до  $200^\circ\text{C}$ ) основным продуктом реакции является гидроперекись ацетила, которая, как предполагается, образуется по цепной схеме:

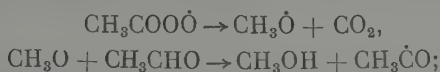


При более высоких температурах возможен целый ряд вторичных процессов [5, 8], приводящих к образованию новых продуктов. В числе таких вторичных процессов возможны:

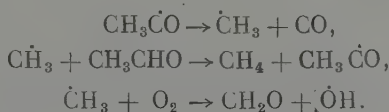
а) распад гидроперекиси ацетила, что должно привести к образованию уксусной кислоты и воды



б) пзомеризация перекисного радикала с последующим распадом [9], что приведет к образованию  $\text{CO}_2$  и метилового спирта

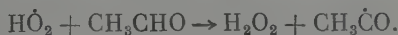


в) распад ацетильного радикала, в результате чего образуются  $\text{CO}$ , метан и формальдегид, и, возможно, другие продукты рекомбинации



При этом возможны также другие побочные процессы, связанные с окислением образовавшихся кислородсодержащих соединений, в том числе наиболее реакционноспособного из них — формальдегида.

Если не учитывать маловероятный процесс рекомбинации радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , приводящий к образованию  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то в реакции окисления ацетальдегида перекись водорода может образоваться либо в результате окисления образующегося формальдегида по приведенной выше схеме, либо в результате взаимодействия радикала  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$  с исходным веществом



Как показывает рассмотрение возможных путей окисления ацетальдегида, именно последний процесс позволяет по анализу накопления перекиси водорода в продуктах реакции судить об акте иницирования.

Приведенные выше представления явились основанием для постановки настоящей работы.

### Экспериментальная часть

Опыты проводились на струевой установке, что позволяло исследовать начальную стадию реакции в условиях, когда другие продукты окисления образуются в малых количествах. Газообразный ацетальдегид поступал из ампулы с жидким ацетальдегидом, помещенной в термостат при  $27^\circ\text{C}$ , расход его измерялся реометром и после смешения с воздухом или кислородом поступал в реакционный сосуд, обогреваемый электрической печью. По выходе из реакционного сосуда газовая смесь поступала в стеклянные поглотители, где при  $7-10^\circ\text{C}$  улавливались водой растворимые продукты реакции и непрореагировавший ацетальдегид. Полученный раствор затем анализировал-

ся. Все опыты проводились при давлении реакционной смеси, близком к атмосферному. Содержание ацетальдегида в смеси изменялось от 0,2 до 0,8 объемн. %. Реакционным сосудом служила стеклянная трубка из молибденового стекла диаметром 13 мм, длиной 260 мм. Поверхность сосуда была предварительно обработана хромовой смесью и затем промыта водой. Как показали опыты по окислению формальдегида [3], такая обработка в значительной мере предохраняет перекись водорода от каталитического распада. Все узлы установки обогревались электрическим током: линия подачи ацетальдегида — до 40° С, а участок от смесителя до поглотительного устройства — до 100° С. Чтобы уменьшить время взаимодействия продуктов реакции между собой (например,  $\text{H}_2\text{O}_2$  с  $\text{CH}_3\text{CHO}$  или с  $\text{CH}_2\text{O}$  с образованием оксиперекисей и далее муравьиной и уксусной кислот), участок от реактора до поглотителя был сведен до минимума. Время пребывания смеси на этом участке составляло половину от времени пребывания в реакционном сосуде.

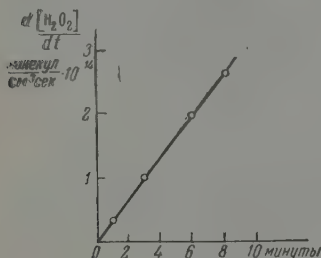


Рис. 1

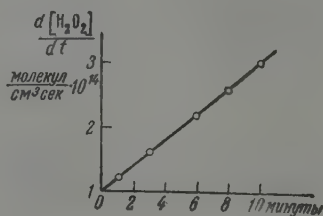


Рис. 2

[ Рис. 1. Кинетика гидролиза  $\text{CH}_3\text{COOOH}$  с титановым реактивом

Рис. 2. Кинетика гидролиза смеси  $\text{CH}_3\text{COOOH}$  и свободной  $\text{H}_2\text{O}_2$  с титановым реактивом

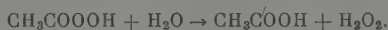
Работа проводилась в интервале 320—380° С, поскольку в этой области скорость реакции инициирования достаточно велика. Так, например, если считать, что энергия связи С — Н в ацетальдегиде равна 80 ккал [10], то энергия активации процесса инициирования будет  $E = 80 - 47 = 33$  ккал и, следовательно, его скорость при 350° С выразится так:

$$w = f \cdot 10^{-10} (\text{CH}_3\text{CHO})(\text{O}_2) e^{-\frac{33000}{R \cdot 623}}.$$

Принимая  $[\text{O}_2] = 100\% = 1,2 \cdot 10^{19}$  мол/см³,  $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 0,5\% = 6,0 \cdot 10^{16}$  мол/см³, получаем  $w = f \cdot 1,7 \cdot 10^{16}$  мол/сек см³ =  $f \cdot 0,6 \cdot 10^{-5}$  см³/сек.

Таким образом, работая на струевой установке при времени пребывания смеси в реакционном сосуде в 1 сек. и расходе смеси 1000 см³/мин, в течение десятиминутного опыта должно накопиться 0,06 см³  $\text{H}_2\text{O}_2$ , т. е. количество, достаточное для аналитического определения. В этих расчетах стерический фактор принят равным единице.

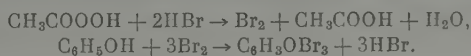
В соответствии с приведенным выше механизмом окисления ацетальдегида анализ продуктов реакции проводился на перекись водорода, гидроперекись ацетила, формальдегид и остаточный ацетальдегид, окись и двуокись углерода. Присутствие перекиси водорода в продуктах реакции было установлено фотокалориметрически при помощи титанового реактива [11]. Анализ на  $\text{H}_2\text{O}_2$  осложнялся тем, что в продуктах реакции содержалась гидроперекись ацетила, которая в присутствии титанового реактива быстро гидролизует с образованием перекиси водорода. Последованная нами кинетика процесса гидролиза на искусственных смесях показала принципиальную возможность раздельного определения этих перекисей. Результаты этих опытов представлены на рис. 1 и 2. Рис. 1 показывает образование  $\text{H}_2\text{O}_2$  по реакции



На рис. 2 показан этот же процесс гидролиза в присутствии свободной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которая определяется по величине отрезка, отсекаемого кинетической кривой на оси ординат. Однако в случае разбавленных растворов и малых количеств перекиси водорода, что имеет место в наших условиях, такой метод анализа теряет точность.

Надежные данные анализа на перекись водорода удалось получить при помощи методики, разработанной К. Поваком (Ин-т высокомолекулярных соединений, Чехословакия), которая дает возможность разрушить органическую перекись, не затрагивая перекись водорода. В соответствии с этим методом поглощение продуктов реакции в абсорберах проводилось раствором, содержащим на 100 мл воды 1 мл 5 N

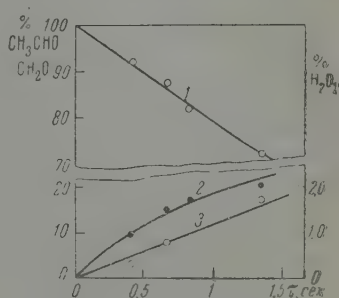
$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,2 г  $\text{KBr}$  и 7—8 капель 5%-ного водного раствора фенола. В этом растворе гидроперекись быстро разрушается в реакции с  $\text{KBr}$ , а выделяющийся бром связывается фенолом



Содержание ацетальдегида в исходной смеси и в газе после реакционного сосуда определялось гидроксилламинным методом. Для этих анализов в абсорбер заливался 0,5%-ный раствор солянокислого гидроксилamina, который затем оттитровывался 0,1 N раствором  $\text{KOH}$  в присутствии индикатора бромфенолблеу. Формальдегид в продуктах реакции определялся по реакции с хромотроповой кислотой [12].

Данные для одной из серий опытов, проведенной при  $380^\circ$ , представлены на рис. 3, где изображены кинетические кривые расходования ацетальдегида (кривая 1) и накопления продуктов реакции — формальдегида (кривая 2) и перекиси водорода (кривая 3). Из рис. 3 видно, что в начальной стадии реакции содержание перекиси водорода растет со временем линейно,

Рис. 3. Кинетика окисления ацетальдегида. Исходная смесь:  $p_{\text{O}_2} = 757$  мм рт. ст. (99,6%),  $p_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 3$  мм рт. ст. (0,4%),  $T = 380^\circ \text{C}$ ; 1 — ацетальдегид, 2 — формальдегид, 3 — перекись водорода



и что в общем балансе продуктов  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляет небольшую долю.

В связи с тем, что в реакции образуется значительное количество формальдегида, во много раз превышающее содержание перекиси водорода, необходимо было выяснить, не является ли пайденная  $\text{H}_2\text{O}_2$  продуктом дальнейшего окисления формальдегида. С этой целью были поставлены опыты с добавкой формальдегида в исходную реакционную смесь. Воздух, или кислород, поступающие на смешение с дозированным количеством ацетальдегида, предварительно проходили помещенную в термостат ампулу, заполненную гранулированным параформальдегидом и насыщались парами формальдегида. Содержание формальдегида в исходном газе устанавливалось путем подбора температуры термостата. Результаты этих опытов, проведенных при различных условиях, представлены в таблице.

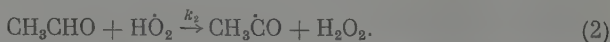
Результаты опытов с добавкой формальдегида в исходную газовую смесь. Скорость струи газа составляла  $800 \text{ см}^3/\text{мин}$

№	Условия опыта			Без добавок $\text{CH}_2\text{O}$ , $\text{см}^3/\text{мин}$		С добавкой $\text{CH}_2\text{O}$ , $\text{см}^3/\text{мин}$		
	состав смеси, %	$t, ^\circ\text{C}$	время пребывания, сек.	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{CH}_2\text{O}$	добавка $\text{CH}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{CH}_2\text{O}$
1	Воздух — 99,6 $\text{CH}_3\text{CHO}$ — 0,4	380	0,94	0,023	0,30	0,29	0,020	0,55
2	Воздух — 99,3 $\text{CH}_3\text{CHO}$ — 0,7	350	1,0	0,0043	0,10	0,15	0,0042	0,22
3	Кислород — 99,3 $\text{CH}_3\text{CHO}$ — 0,7	350	1,0	0,030	0,45	0,41	0,030	0,80

Оказалось, что добавка формальдегида не приводит к увеличению перекиси водорода. Наблюдается даже некоторое снижение выхода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что связано, по-видимому, с реакцией перекиси водорода с формальдегидом и ацетальдегидом и образованием оксиперекисных соединений типа  $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}_2$ .



Тот факт, что добавка формальдегида в исходную смесь не увеличила содержания  $\text{H}_2\text{O}_2$  в продуктах реакции, доказывает, что перекись водорода, определяемая в наших условиях, не является продуктом окисления формальдегида, а образуется в результате иницирующей стадии реакции окисления ацетальдегида



Для нахождения скорости образования перекиси водорода необходимо учесть возможный обрыв, связанный с гибелью радикала  $\text{HO}_2\cdot$ , который является, по-видимому, гетерогенным процессом.

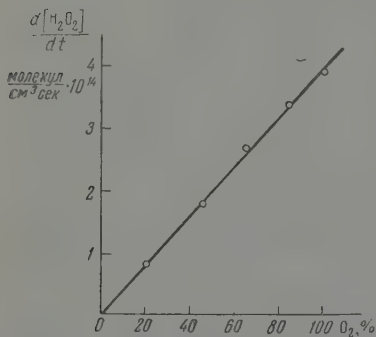


Рис. 4

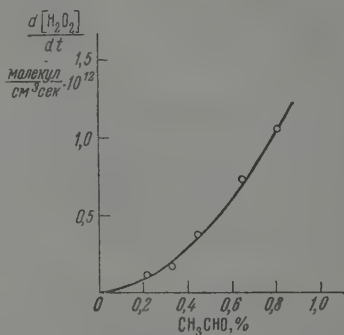


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости образования перекиси водорода от концентрации кислорода. Исходная смесь:  $\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $p_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 0,3\%$  (2,3 мм рт. ст.),  $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 0,5$  сек.

Рис. 5. Зависимость скорости образования перекиси водорода от концентрации ацетальдегида. Исходная смесь:  $\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 0,5$  сек.

Таким образом, для скорости накопления перекиси водорода имеем:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{HO}_2\cdot] [\text{CH}_3\text{CHO}].$$

Применяя метод Боденштейна

$$\frac{d[\text{HO}_2\cdot]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{O}_2] - k_2 [\text{HO}_2\cdot] [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{HO}_2\cdot] = 0,$$

получаем

$$[\text{HO}_2\cdot] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{O}_2]}{k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3}.$$

Таким образом, скорость образования перекиси водорода определяется выражением

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 [\text{O}_2]}{k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3}$$

и, следовательно, должна линейно расти с увеличением содержания кислорода и более сложным образом зависеть от содержания ацетальдегида: при малых концентрациях  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , когда  $k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}] \ll k_3$ , скорость образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  должна зависеть от концентрации ацетальдегида по закону второго порядка. При больших концентрациях

$\text{CH}_3\text{CHO}$ , когда  $k_2[\text{CH}_3\text{CHO}] \gg k_3$ , эта зависимость переходит в линейную. Найденные зависимости скорости реакции образования перекиси водорода  $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$  от концентрации кислорода представлены на рис. 4.

Хорошая линейная зависимость скорости образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  от концентрации кислорода подтверждает правильность сделанных выше выводов. В связи с этим следует указать, что, как известно из литературных данных, скорость окисления ацетальдегида  $\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt}$  не зависит от концентрации кислорода в смеси. Зависимость скорости образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  от концентрации ацетальдегида представлена на рис. 5. Как показывает расчет, эта зависимость близко соответствует закону второго

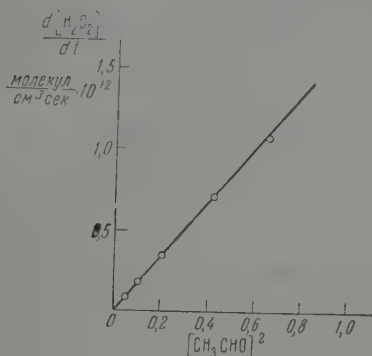


Рис. 6

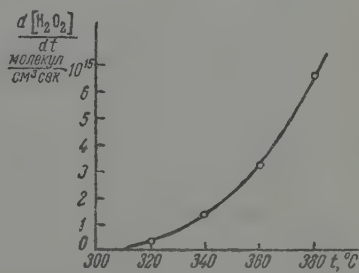


Рис. 7

Рис. 6. Применимость закона  $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \alpha [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$ 

Рис. 7. Температурная зависимость скорости образования перекиси водорода. Исходная смесь:  $\text{PO}_2 = 99,5\%$ ,  $\text{PCH}_3\text{CHO} = 0,5\%$ ,  $\tau = 0,5$  сек. Интервал температур  $380-320^\circ\text{C}$

порядка  $n$  в координатах  $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} - [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$  может быть выражена в виде прямой (рис. 6). Это позволяет принять, что в исследованной области  $k_2[\text{CH}_3\text{CHO}] \ll k_3$  и выражение для скорости может быть приведено к виду

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_3} [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 [\text{O}_2].$$

Следовательно, для этой области должно выполняться равенство  $E_0 = E_1 + E_2 - E_3$ , где  $E_0$  — суммарная энергия активации образования перекиси водорода, а  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  — энергии активации соответствующих элементарных стадий. Это равенство может

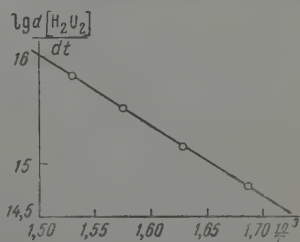


Рис. 8. Определение энергии активации скорости образования перекиси водорода,  $E = 29 \pm 2$  ккал

быть принято для оценки величины  $E_1$ . Экспериментальные данные для температурной зависимости образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  представлены на рис. 7 и 8,

где эти же данные нанесены в координатах

$$\lg \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} - \frac{1}{T}.$$

Найденное отсюда значение  $E_0$  оказалось равным 30 ккал. Если принять, что  $E_3$  не превышает 6—10 ккал [13], и что  $E_2$ , в соответствии с правилом Поляни, может быть оценено как  $E_2 = 11,5 - 0,25 q = 11,5 - 0,25 \cdot 10 = 9$  ккал (где тепловой эффект реакции (2) [14, 10]  $q = Q_{\text{H-O}_2} - Q_{\text{CH}_3\text{CO-H}} = 90 - 80 = 10$  ккал, то для  $E_1$  получаем:

$$E_1 = E_0 + E_3 - E_2 = 30 + 6(10) - 9 = 29 \pm 2 \text{ ккал.}$$

В предварительных расчетах величина связи С—Н в карбоксильной группе была нами принята равной 80 ккал. По литературным данным она лежит в интервале 70—80 ккал. Найденная нами величина  $E_1 = 29$  ккал, если принять энергию связи Н—О<sub>2</sub> равной 47 ккал, соответствует энергии связи С—Н, равной 76 ккал.

При выполнении работы встретились значительные экспериментальные трудности, связанные с получением воспроизводимых данных и анализом малых количеств продуктов реакции, которые способны легко реагировать между собой. Это вынуждало при получении и анализе продуктов реакции пользоваться разбавленными растворами, когда содержание перекиси водорода и формальдегида составляло до  $10^{-6}$  г/мл, что, естественно, сказывалось на точности получаемых данных. Другой источник ошибок заключался в высокой чувствительности реакции к состоянию поверхности реакционного сосуда, и поэтому сосуд ежедневно в течение нескольких часов обрабатывался реакцией, только после чего оказывалось возможным приступить к измерениям. В нескольких опытах поверхность реакционного сосуда была обработана тетраборатом калия. Такая обработка, в соответствии с данными по окислению формальдегида [3], привела к полному исчезновению перекиси водорода в продуктах реакции и понижению скорости реакции примерно вдвое.

Мы полагаем, что результаты настоящей работы позволяют считать экспериментально доказанным, что первичной стадией инициирования реакции окисления ацетальдегида является взаимодействие между  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{O}_2$  с образованием радикалов  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$  и  $\text{HO}_2$  и что этот вывод с достаточным основанием может быть распространен и на другие реакции окисления, в частности на реакции окисления углеводов.

### Выводы

1. В продуктах реакции окисления ацетальдегида при 320—380 °С обнаружена перекись водорода.
2. Показано, что найденная перекись водорода связана с реакцией инициирования  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O} + \text{HO}_2$ .
3. Найдена зависимость  $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$  от  $[\text{O}_2]$  и  $[\text{CH}_3\text{CHO}]$  и суммарная энергия активации образования  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Академия наук СССР  
Институт химической  
физики

Поступила  
22.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
2. А. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова, Ж. физ. химии, 31, 2649, 1957.
3. А. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова, Ж. физ. химии, 33, 2250, 1959.
4. А. М. Маркевич и Ю. И. Печерская, Ж. физ. химии, в печати.

5. M. N i c l a u s e, Contribution à l'étude du mécanisme de la réaction lente entre l'oxygène et une substance organique gazeuse (l'exemple de l'acetaldehyde), Paris, 1954.
6. З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 57, 271, 1947.
7. M c D o w e l l a. T h o m a s, J. Chem. Soc., 2208, 1949.
8. M c D o w e l l a. T h o m a s, Symposium on Combustion (International), New York, 1955, p. 453.
9. В. Я. Штерн, Сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе». Изд-во АН СССР, 1955, стр. 37.
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 28.
11. G. M. E i s e n b e r g, Ind. a. Engin. Chem. Analytical Edition, 15, 327, 1943.
12. E. C l a r k, B r i c k e r a. R. H i l d i n g, J o h n s o n, J. and Eng. Chem. Analyt. Edition, 17, 400, 1945.
13. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд-во АН СССР, 1949.
14. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 36.

### INITIATING STEP IN THE OXIDATION OF ACETALDEHYDE

N. A. Sokolova, A. M. Markerich and A. B. Nalbandyan (Moscow)

#### S u m m a r y

The investigation had as its objective to present experimental proof of the fact that initiation of oxidation reactions of hydrocarbons and their derivatives proceeds via direct interaction of the molecules of the starting material with the formation of two radicals. As example the oxidation of acetaldehyde in which the initiating state  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{HO}\cdot + \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$  should lead to the formation of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , from the accumulation of which one could throw light on the initiating act was investigated. Hydrogen peroxide was found among the reaction products and it was shown to form during the initiation step. The kinetics of  $\text{H}_2\text{O}_2$  accumulation were investigated. The dependence of  $\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$  upon the concentration of oxygen and acetaldehyde was determined and the activation energy of initiation calculated.

## АДСОРБЦИЯ НИЗШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА ОКИСНОАЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ И ОРИЕНТАЦИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

*В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин и М. П. Максимова*

Вопрос об ориентации реагирующих молекул, находящихся в адсорбционном слое на поверхности катализатора, имеет большое значение для катализа. Согласно принципу геометрического соответствия мультиплетной теории А. А. Баландина реагирующие атомы (так называемая индексная группа) должны соприкасаться с катализатором, и молекула в целом должна занимать определенное положение по отношению к поверхности катализатора. При этом в ряде случаев одно и то же вещество в различных условиях может быть ориентировано различным образом. Так, например, на основании кинетических данных А. А. Баландин и И. И. Брусов [1] пришли к выводу о возможности не только плоскостной, но и реберной ориентации молекулы циклогексана в условиях реакции дегидрогенизации. Ряд авторов (например, Папе [2]) на основании адсорбционных измерений пришли к выводу, что различия в величине элементарной площадки, занимаемой молекулой бензола в адсорбционном слое на различных катализаторах (от 24 до 40 Å<sup>2</sup>), также объясняются возможностью ее либо плоскостной, либо реберной ориентации. В работах [3, 4] указывалась возможность переориентации адсорбированных молекул при переходе от малых степеней заполнения к высоким.

Представлялось интересным исследовать ориентацию адсорбированных молекул спиртов на дегидратирующих Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторах различного генезиса и каталитической активности (данные об активности некоторых из них приведены в работе В. Э. Вассерберга и А. А. Баландина, [5], остальные см. в последующих статьях). При высоких температурах, как следует из кинетических данных [6], молекулы всех спиртов должны быть в этих условиях одинаково ориентированы гидроксильными группами к поверхности катализатора, данные же об ориентации их при низких температурах в литературе отсутствуют. Адсорбцию низших предельных спиртов из газовой фазы на силикагеле измеряли Гуани и Гангули [7], нашедшие, что при низких давлениях величина адсорбции убывает в ряду: CH<sub>3</sub>OH > C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH > C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH. Существенным недостатком этой работы является то, что в ней не рассматривалась адсорбция спиртов при мономолекулярном покрытии и не ставился вопрос об ориентации адсорбированных молекул. Ряд исследователей [3, 4, 8—12] занимались изучением адсорбции спиртов из растворов, однако вопрос об ориентации адсорбированных молекул был поставлен лишь в работе [4]. Использование данных, полученных при адсорбции в жидкой фазе, для наших целей практически невозможно ввиду наличия адсорбированных молекул растворителя, могущих влиять на ориентацию изучаемых молекул спиртов.

### Экспериментальная часть

Нами исследована\* адсорбция всех низших алифатических спиртов нормального и изостроения, а также *n*-пентана, дихлорэтана и этилендиамина на большом числе

\* Некоторые данные, охватывающие часть опытного материала, опубликованы нами в [13].



$\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов различного способа приготовления (табл. 1). Адсорбцию измеряли весовым вакуумным методом при  $25^\circ$ . Спираль пружинных микровесов были изготовлены из молибденовой проволоки диаметром 0,1 мм и помещены в гильзах, снабженных термостатированными водяными рубашками. Температура в гильзах и в термостате с адсорбентами поддерживалась при помощи ультратермостата постоянной

Таблица 1

## Характеристика исследованных катализаторов

Катализатор	Способ приготовления	$S, \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ по $\text{N}_2$	Катализатор	Способ приготовления	$S, \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ по $\text{N}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Гидролиз изопропи- лата алюминия при $25^\circ$	210	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Продажная марка А-1	130
$\text{O}_3$ с 2% $\text{ZnO}$	Осаждение $\text{H}_2\text{SO}_4$ из раствора алюми- ната + цинкат	41	$\text{Al}_2\text{O}_3$ с 0,5% $\text{ZnO}$	Осаждение $\text{NH}_4\text{OH}$ из раствора нит- рата при $100^\circ \text{C}$	247
$\text{O}_3$ с 10% $\text{ZnO}$	Осаждение $\text{H}_2\text{SO}_4$ из раствора алюми- ната + цинкат	295	$\text{Al}_2\text{O}_3$ с 5% $\text{ZnO}$	Осаждение $\text{NH}_4\text{OH}$ из раствора нит- рата при $100^\circ \text{C}$	266
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Осаждение $\text{CO}_2$ при $0^\circ$ из раствора алю- мината	220	$\text{Al}_2\text{O}_3$ с 10% $\text{ZnO}$	Осаждением $\text{NH}_4\text{OH}$ из рас- твора нитрата при $100^\circ \text{C}$	290
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Осаждение $\text{NH}_4\text{OH}$ при $100^\circ$ из раство- ра нитрата	166	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Осаждение $\text{H}_2\text{SO}_4$ с конечным $\text{pH}=7,42$ из рас- твора алюмината	275
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Осаждение $\text{NaOH}$ при пост. $\text{pH}=6,3$ из рас- твора нитрата	176	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Осаждение $\text{Br}_2$ при $60^\circ$ из раствора алюмината	290
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Осаждение $\text{H}_2\text{SO}_4$ при $\text{pH}=4,5$ из раствора алюмината	144			

в пределах  $\pm 0,05^\circ$ . Применявшиеся в качестве адсорбатов вещества были тщательно обезвожены. Спирты (кроме  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) абсолютировались кипячением над металличе-  
ским  $\text{Ca}$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятили над свежeproкаленной  $\text{CaO}$ ) и перегонялись над гидри-  
дом лития. Дихлорэтан кипятили с перхлоратом магния. Этилендиамин кипятили с  
металлическим натрием и перегоняли над ним. Применявшийся нами  $n$ -пентан был  
эталонным. Константы адсорбатов приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Константы адсорбатов

Адсорбаты	Т. кип		$n_D^{20}$		$d_4^{20}$	
	опытн., мм рт. ст.	литер (760 мм рт. ст.)	опытн.	литер.	опытн.	литер.
$\text{CH}_3\text{OH}$	63,5—63,7/737	64,7	1,3287	1,3289	0,7921	0,791
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,35/760	78,3	1,3612	1,3614	0,790	0,790
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	96,5—97/738	97,2	1,3860	1,3856	0,803	0,803
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	116,5—117/738	117,9	1,3990	1,3993	0,810	0,809
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	82,0/755	82,4	1,3772	1,3775	0,785	0,785
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	107,5/750	108,1	1,3955	1,3950	0,802	0,802
<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	99,3/759	99,5	1,3968	1,3972	0,808	0,808
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	82,0/744	82,8	1,3874	1,3878	—	0,786
						(раскл.)
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	137,3—137,9/750	138,0	1,4098	1,4099	0,814	0,814
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	83,1/754	83,7	1,4447	1,4443	1,253	1,252
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	36,2/760	36,07	1,3572	1,3575	0,626	0,626
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$	117/755	117,0	1,4544	1,4540	0,899	0,899

Навески адсорбентов сначала прокаливались в течение 2 час. на воздухе при  $500^\circ$ , затем помещались в адсорбционную установку, где откачивались при  $350^\circ$  в течение 6—10 час. до достижения вакуума порядка  $10^{-5}$  мм рт. ст. Для предохранения

Таблица 3

Величины адсорбции ( $a_m$ ), «абсолютной адсорбции» ( $a'$ ) и эффективные площади ( $\omega$ ) адсорбатов на исследованных катализаторах

Адсорбаты	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из изопропи- лата алюминия			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 10% ZnO, осажден H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден при 0°			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден NH <sub>4</sub> OH при 100°			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> проджиний			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 0,5% ZnO, осажден NH <sub>4</sub> OH при 100° С		
	$a_m$	$a' \cdot 10^4$	$\omega, \text{\AA}^2$	$a_m$	$a' \cdot 10^4$	$\omega, \text{\AA}^2$	$a_m$	$a' \cdot 10^4$	$\omega, \text{\AA}^2$	$a_m$	$a' \cdot 10^4$	$\omega, \text{\AA}^2$	$a_m$	$a' \cdot 10^4$	$\omega, \text{\AA}^2$	$a_m$	$a' \cdot 10^4$	$\omega, \text{\AA}^2$
CH <sub>3</sub> OH	1,86	88,6	18,7	1,90	64,4	25,7	1,88	85,5	19,4	1,40	84,5	19,7	1,00	77,0	21,6	1,72	69,6	23,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,50	71,4	23,2	1,40	47,5	34,9	1,50	68,1	24,3	1,17	70,5	23,6	0,83	63,8	25,9	1,25	50,6	32,7
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1,39	66,1	25,0	1,29	43,7	37,8	1,36	61,8	26,8	1,02	61,5	27,0	0,78	60,0	27,6	1,09	44,1	37,5
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1,27	60,5	27,4	1,20	40,6	40,7	1,25	56,9	29,2	1,00	60,2	27,5	0,75	57,6	28,8	1,06	43,0	38,4
изоп-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1,13	53,8	30,8	1,10	37,3	44,4	1,15	52,3	31,7	0,90	54,1	30,6	0,66	50,8	32,6	0,96	39,0	42,3
изоп-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1,13	53,8	30,8	1,10	37,3	44,4	1,15	52,3	31,7	0,90	54,1	30,6	0,66	50,8	32,6	0,91	36,8	45,0
этор-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1,10	52,4	31,7	1,00	33,9	48,8	1,00	45,5	36,5	0,83	50,0	33,2	0,60	46,1	35,8			
н-проп-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,96	45,7	36,2	1,00	33,9	48,8	1,00	45,5	36,5	0,75	45,1	36,7	0,55	42,3	39,2			
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	1,05	50,0	33,2	1,11	37,6	44,0	1,11	50,5	32,8	0,89	54,0	30,8	0,78	60,0	27,6	1,00	40,5	40,8
n-C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	0,82	39,0	42,5	0,86	29,0	57,1	0,95	43,3	38,2	0,66	40,0	41,5	0,46	35,6	46,5	0,78	31,8	52,1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,99	46,8	35,4	1,29	43,7	37,9	1,70	77,2	21,5	0,88	53,0	31,2	0,61	46,9	35,3	1,25	50,6	32,6
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1,26	60,0	27,7	1,82	61,6	26,9	1,46	—	27,4*	1,08	65,0	25,5	0,80	61,5	27,0	1,41	57,1	29,0
N <sub>2</sub>	2,15		16,2	3,02		16,2	2,25		16,2	1,70		16,2	4,33		16,2	2,52		16,2

\* Это значение  $\omega$  этилендиамина на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осажденной SO<sub>2</sub> при 0°, получено на свежем образце катализатора.

Таблица 3 (продолжение)

Адсорбаты	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 2% ZnO, осажден H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 5% ZnO, осажден NH <sub>4</sub> OH при 100 °С			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 10% ZnO, осажден NH <sub>4</sub> OH при 100 °С			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден при конечном pH = 7,42			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден Br <sub>2</sub> при 60°			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден при pH = 6,3			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден при pH = 4,5		
	a <sub>m</sub>	10 <sup>1</sup> ·v	εV 'с	a <sub>m</sub>	10 <sup>1</sup> ·v	εV 'с	a <sub>m</sub>	10 <sup>1</sup> ·v	εV 'с	a <sub>m</sub>	10 <sup>1</sup> ·v	εV 'с	a <sub>m</sub>	10 <sup>1</sup> ·v	εV 'с	a <sub>m</sub>	10 <sup>1</sup> ·v	εV 'с	a <sub>m</sub>	10 <sup>1</sup> ·v	εV 'с
CH <sub>3</sub> OH	0,34	83,4	19,8	1,80	67,6	24,4	1,83	63,1	26,4	1,99	72,3	22,9	1,77	60,8	27,2	1,30	73,9	22,4	1,05	73,0	22,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,24	58,1	28,6	1,27	47,8	34,7	1,43	49,2	33,5	1,39	50,5	32,9	1,40	48,0	34,4	0,97	55,0	30,0	0,66	45,8	36,0
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0,18	44,7	37,2	1,18	44,3	37,3	1,25	43,1	38,3	1,27	46,1	36,0	1,20	41,1	40,2						
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,19	45,3	36,5	1,12	42,1	39,3	1,17	40,3	41,0	1,17	42,5	39,0	1,17	40,2	41,2						
изоп-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0,19	45,1	36,7	1,00	37,6	44,0	1,12	38,6	42,8	1,09	39,6	41,8	1,13	38,8	42,7	0,72	40,9	40,5	0,55	38,2	43,2
изоп-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH				1,00	37,6	44,0	0,93	31,9	51,8	1,06	38,6	43,1	1,03	35,4	46,8						
втор-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH																0,69	39,2	42,2	0,50	34,7	47,6
трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH																					
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	0,18	43,6	37,8	1,05	39,5	41,8	1,05	36,2	45,6	1,14	41,5	40,0	1,08	37,0	44,6				0,52	36,0	46,0
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0,10	23,7	69,3	0,78	29,2	56,7	0,93	32,1	51,5	0,75	27,3	60,6	0,99	33,8	49,0	0,54	30,4	54,5	0,37	25,9	63,6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>				1,38	51,9	31,9	1,32	45,5	36,3	1,15	41,8	39,6	1,34	46,0	36,0	0,76	43,1	38,3	0,38	26,4	62,5
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>				1,64	61,6	26,9				1,66	60,3	27,8	1,75	60,3	27,5	1,06	60,1	27,4			
N <sub>2</sub>	0,42		16,2	2,72		16,2	2,96		16,2	2,82		16,2	2,98		16,2	1,80			1,47		16,2

Поровая структура исследованных катализаторов

Катализаторы	в пор., см <sup>3</sup> /г	Наиболее развит. r, Å	Предельно адсорбированные в при 0 °С		Катализаторы	в пор., см <sup>3</sup> /г	Наиболее развит. r, Å	Предельно сорб. в при 0 °С	
			CH <sub>3</sub> OH	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH				CH <sub>3</sub> OH	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 10% ZnO (осажден. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,480	22,5	0,494	0,487	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 0,5% ZnO осажден. NH <sub>4</sub> OH	0,310	22,5	0,350	0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден. CO <sub>2</sub> при 0°	0,440	10	0,415	0,397	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 5% ZnO осажден. NH <sub>4</sub> OH	0,340	20	0,352	0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден. NH <sub>4</sub> OH при 100°	0,605	57,5	0,648	0,634	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 10% ZnO осажден. NH <sub>4</sub> OH	0,355	30—35	0,370	0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из изопрони-лата алюминия	0,425	32,5	0,454	0,447	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден. при конечном pH=7,42	0,338	22,5 и 30	0,454	0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> продажи.	0,390	32,5	0,410	0,383	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден. Br <sub>2</sub> при 60°	0,465	12	0,490	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден. при pH=4,5	0,420	68	0,436	0,425	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 2% ZnO осажден. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	непористый			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажден. при pH=6,3	0,350	32,5							

от попадания паров ртути в гильзы с катализаторами служила ловушка с золотой фольгой. Для измерения давления адсорбатов (в зависимости от его абсолютной величины) применяли либо манометр Мак-Леода с обогреваемой камерой сжатия, либо U-образный ртутный манометр с отсчетом по катетометру с точностью до 0,1 мм, либо простой U-образный манометр. В качестве катетометра служил реконструированный нами для этой цели вертикальный измеритель ИЗВ-1. Многократные повторные определения изотерм адсорбции различных веществ на ряде катализаторов показали, что точность и воспроизводимость измерений достаточно высоки.

Количества адсорбированного в монослое вещества ( $a_m$ , ммоль/г) рассчитывались из изотерм адсорбции по уравнению БЭТ [14]. Делением  $a_m^*$  на удельную поверхность катализаторов (определенную из изотерм низкотемпературной адсорбции азота, принимая величину удельной площади  $N_2$ , равной 16,2 Å<sup>2</sup>) находили величину абсолютной [15] адсорбции  $a'$  в ммоль/м<sup>2</sup>. Значения  $a_m$  и  $a'$  для различных спиртов на исследованных катализаторах приведены в табл. 3.

Для всех исследованных катализаторов было проведено также определение структуры пор по изотермам адсорбции—десорбции дихлорэтана при 0°. Дихлорэтан был выбран нами потому, что он является по отношению к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> веществом более нейтральным, чем, например, CH<sub>3</sub>OH, который дает некоторую остаточную адсорбцию [16], что искажает десорбционные кривые в области пор с малыми радиусами. Кроме того, показано, что форма петли гистерезиса может сильно изменяться, если температура плавления адсорбата выше температуры проведения опытов [17]. С этой точки зрения было гораздо правильнее использовать в качестве адсорбата дихлорэтан (т. пл.—35,5°) чем, например, бензол (т. пл. 4,5°). Радиус пор рассчитывался обычным способом из десорбционных ветвей изотерм по уравнению Кельвина. Общий объем пор катализаторов и наиболее вероятные радиусы пор (без поправки на толщину адсорбционной пленки) приведены в табл. 4. Кроме того, на большинстве исследованных катализаторов были измерены предельно адсорбирующиеся при 0° объемы метилового и *n*-бутилового спиртов в точке насыщения (при  $p/p_s = 1$ ). Эти данные также помещены в табл. 4.

### Обсуждение результатов

Из приведенных в табл. 3 данных можно сделать два основных заключения:

1. Адсорбция спиртов при мономолекулярном заполнении на всех образцах катализаторов закономерно убывает в ряду: CH<sub>3</sub>OH > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH > *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH > *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH > *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH. Следовательно, в ряду нормальных спиртов их адсорбция в монослое убывает с ростом молекулярного веса. Для спиртов изостроения адсорбция меньше, чем для соответствующих нормальных спиртов, и, как правило, лежит между величинами, найденными для *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH и *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH.

2. Величина абсолютной адсорбции, а следовательно, и величина элементарной площадки, занимаемой молекулой спирта в адсорбционном слое при мономолекулярном заполнении, не представляют собой постоянной величины для данного спирта, а изменяются в широких пределах для одного и того же спирта в случае адсорбции на различных катализаторах.

Обе эти группы фактов можно было бы легко объяснить, исходя из обычного допущения, что на исследованных катализаторах имеется определенное (и различное на различных катализаторах) число ультрамикропор, недоступных по своим размерам для молекул адсорбата. Однако данные табл. 4 показывают, что такое объяснение было бы неверным — наиболее вероятный радиус пор для большинства исследованных нами катализаторов лежит в пределах от 20 до 70 Å. Поры таких размеров не могут являться препятствием даже при адсорбции относительно крупных молекул спиртов  $C_2-C_5$ . Только катализаторы  $Al_2O_3$ , осажденная  $CO_2$  при  $0^\circ$ , и  $Al_2O_3$ , осажденная  $Br_2$  при  $60^\circ$ , имеют наиболее вероятный радиус пор около 10 Å, однако величины  $\alpha'$  для всех спиртов на  $Al_2O_3$ , осажденной  $CO_2$  при  $0^\circ$ , вовсе не лежат возле максимальных значений, как это было бы в случае определяющей роли ультрамикропористости. Практически одинаковая степень доступности поверхности катализаторов для различных применявшихся нами адсорбатов видна также из приведенных в табл. 4 данных о равенстве величин предельно адсорбированных при  $0^\circ$  С объемов  $CH_3OH$  и  $n-C_4H_9OH$ .

Вторым возможным объяснением наблюдаемых нами фактов является допущение о различии величин элементарных площадок  $\omega$ , занимаемых молекулами различных спиртов на поверхности катализаторов при монослойном покрытии. Количества адсорбированных различных спиртов в монослой были бы одинаковы, если бы их молекулы были одинаково ориентированы гидроксильными группами к поверхности, образуя так называемый «лэнгмюровский часток». При такой ориентации следовало бы ожидать и равенства  $\omega$  для различных спиртов (с небольшими отклонениями, обусловленными пространственными затруднениями для выступающих углеводородных цепей, особенно в случае спиртов разветвленного строения). Сравнение данных вертикальных столбцов табл. 3 показывает, что  $\omega$  возрастает с ростом углеводородной цепи, что свидетельствует о наличии плоской ориентации адсорбированных молекул. С другой стороны, если допустить, что все адсорбированные на окиси алюминия в условиях наших опытов молекулы спиртов имеют плоскую ориентацию, параллельно поверхности катализатора, то величина  $\omega$  зависела бы исключительно от длины углеводородной цепи молекулы спирта. Это противоречит данным, приведенным в горизонтальных строках табл. 3.

Выходом из этого противоречия может служить лишь принятие допущения, что в условиях наших опытов часть адсорбированных молекул спирта имеет в основном вертикальную лэнгмюровскую ориентацию, совершая вращательные колебания вокруг адсорбированной группы, а другая часть молекул ориентирована параллельно поверхности адсорбента. В зависимости от природы и генезиса поверхности катализатор в разной степени обладает способностью к плоской ориентации адсорбированных молекул, поэтому соотношения количеств плоско и перпендикулярно ориентированных молекул, а следовательно, и измеряемые усредненные значения  $\omega$  различны для различных катализаторов. Подтверждением влияния природы поверхности катализатора на величину  $\omega$  может служить тот факт, что на катализаторе, имеющем, например, минимальную величину  $\omega$  для какого-либо одного спирта, скажем  $CH_3OH$ , наблюдаются и минимальные значения  $\omega$  для всех других спиртов, и наоборот (табл. 3).

Из приведенных данных следует, что очень важное при расчете удельных поверхностей по способу БЭТ понятие об элементарной удельной площадке  $\sigma$ , занимаемой одной молекулой в адсорбированном состоянии на



поверхности катализатора, требует уточнения. Величину  $\sigma$  принято рассчитывать теоретически по приведенной ниже формуле [18], исходя из предположения о плотной шаровой упаковке адсорбированных молекул:

$$\sigma = 4 \cdot 0,866 \left( \frac{M}{4\sqrt{2}N_A D} \right)^{2/3},$$

где  $\sigma$  — элементарная удельная площадка в  $\text{см}^2$ ,  $M$  — молекулярный вес адсорбата,  $N_A$  — число Авогадро и  $D$  — плотность адсорбата при данной температуре.

Для  $\text{CH}_3\text{OH}$  значение  $\sigma$ , вычисленное по этой формуле, равно  $17,7 \text{ \AA}^2$ . Близкие к этому значения  $\sigma$  для  $\text{CH}_3\text{OH}$  были экспериментально найдены на нескольких образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  [19].

Как видно из приведенной формулы, величина  $\sigma$  для каждого адсорбата должна зависеть только от его молекулярного веса и плотности в жидком (или твердом) состоянии. Как видно из наших данных, это не так. Поэтому правильное вместо понятия об истинной величине удельной площадки  $\sigma$  ввести понятие об эффективной удельной площадке  $\omega_{\text{эфф}}$ , зависящей не только от указанных параметров, но и от соотношения количеств различным образом ориентированных молекул, т. е. в конечном счете от свойств поверхности адсорбента. В табл. 3 приведены величины  $\omega$ , рассчитанные по формуле:

$$\frac{a_{m \text{ спирта}}}{a_{m \text{ N}_2}} = \frac{16,2}{\omega},$$

из сравнения величин адсорбции  $a_m$  данного вещества и азота (значение  $\omega$  для азота принято равным  $16,2 \text{ \AA}^2$ , как это является стандартным в литературе [20]).

Как известно, спирты являются полярными веществами, один из концов молекул которых, а именно гидроксил, должен активно удерживаться поверхностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  как при перпендикулярной, так и при плоской адсорбции. Разница заключается в том, что в первом случае с поверхностью связаны лишь гидроксил и непосредственно примыкающий к нему С-атом (входящие в «индексную группу» мультиплетной теории), а во втором случае — также и остальные С- или Н-атомы углеводородной цепи спирта («зарамочные заместители»). Представлялось интересным выяснить, будет ли наблюдаться постоянство величины  $\omega$  при адсорбции неполярной и несферической молекулы углеводорода, в частности *n*-пентана. Соответствующие данные, приведенные в нижних строках табл. 3, показывают, что в этом случае также возможна различная ориентация, приводящая к появлению различных значений  $\omega_{\text{эфф}}$ . Интересно при этом отметить, что во всех случаях, как и следовало ожидать, величина  $\omega$  для *n*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  меньше, чем для *n*-пентана.

Решающей проверкой справедливости сделанного нами предположения о различии ориентации адсорбированных молекул могло бы послужить обнаружение постоянства величины  $\omega$  для молекул, имеющих сильно адсорбирующиеся функциональные группы по обоим концам и способных поэтому только к плоской ориентации при адсорбции. Использование для этой цели гликолей встречало затруднения вследствие малой упругости их паров при комнатной температуре. Поэтому мы измерили величины  $\omega$  для этилендиамина, поскольку известно [21], что  $\text{NH}_2$ -группа энергично адсорбируется на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Соответствующие данные приведены в последней строке табл. 3. Из этих данных видно, что на всех катализаторах величина  $\omega$  для  $\text{NH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$  практически постоянна и равна в среднем  $28 \text{ \AA}^2$ . Таким образом, сделанное нами предположение о наличии двоякого рода ориентации можно считать подтвержденным.

Интересным практическим следствием нашей работы является то, что обнаруженное непостоянство величины  $\omega$  для *n*-пентана делает его (так же как и *n*-бутан, неоднократно рекомендованный различными авторами

[22—24]) непригодным для измерения поверхности катализаторов на основе окиси алюминия. По-видимому, наиболее удобным для этой цели (кроме низкотемпературной адсорбции азота) является определение изотерм адсорбции паров этилендиамина, обладающего высоким постоянством величины  $\omega$  почти на всех исследованных катализаторах.

1,2-Дихлорэтан, концевые атомы хлора в молекуле которого менее энергично связываются при адсорбции на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в отношении постоянства величины  $\omega_{\text{эфф}}$  занимает промежуточное положение между спиртами и пентаном, с одной стороны, и этилендиамином — с другой.

Далее, из табл. 3 видно, что некоторые катализаторы характеризуются высокими, другие — малыми значениями  $\omega_{\text{эфф}}$  для всех спиртов. На величину  $\omega_{\text{эфф}}$  влияет как промотирование  $\text{Al}_2\text{O}_3$  окисью цинка, так и условия приготовления катализатора — величина pH при осаждении, реагент-осадитель ( $\text{CO}_2$  или  $\text{Br}_2$ ) и т. п. Поскольку все катализаторы после осаждения подвергались многократной отмывке дистиллированной водой до удаления посторонних ионов из промывных вод, подобное различие в адсорбционных свойствах указывает на различие свойств самого адсорбента (возможно, преимущественное развитие отдельных кристаллических граней, нарушения правильности кристаллической решетки за счет включений микропримесей и т. п.). Отметим, что подобные же различия в свойствах препаратов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различного приготовления в отношении удержания адсорбированной и структурной воды при прокаливании отмечались и авторами, занимавшимися разработкой методики термогравиметрического анализа [25].

Установленное в настоящей работе наличие плоской ориентации молекул при низкотемпературной адсорбции спиртов на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно рассматривать, как экспериментальное подтверждение соображений, высказанных А. А. Баландиным [26] в связи с применением мультиплетной теории к ферментативному катализу. При ферментативных реакциях, также протекающих при низких температурах, причем с высокой скоростью и избирательностью, структурное соответствие плоско ориентированной катализируемой молекулы с кристаллической решеткой катализатора приобретает особое значение. Вопрос о связи между относительными величинами  $\omega$  и каталитическими свойствами соответствующих препаратов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при более высоких температурах исследуется нами в настоящее время.

### Выводы

1. Найдено, что на ряде  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов различного генезиса адсорбция низших алифатических спиртов нормального строения при мономолекулярном покрытии ( $25^\circ$ ) убывает в ряду:  $\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} > n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ . Для спиртов *изо*-строения адсорбция меньше, чем для соответствующих нормальных спиртов.

Исследована также адсорбция *n*-пентана, дихлорэтана и этилендиамина на этих катализаторах.

2. Показано, что различия в величинах адсорбции (в  $\text{ммоль/м}^2$ ) не обусловлены влиянием микропористости, делающей часть поверхности недоступной для относительно больших молекул адсорбата, а зависят как от строения спирта, так и от природы катализатора.

3. Показано, что при умеренных температурах наряду с перпендикулярной ориентацией адсорбированных на окиси алюминия молекул спиртов (адсорбция только за гидроксильные группы) существует также и плоская ориентация (адсорбция с участием всей углеводородной цепи спиртовой молекулы), причем доля плоско ориентированных молекул неодинакова для различных катализаторов. При адсорбции молекул с двумя сильно притягивающимися поверхностью концевыми группами (этилендиамин) наблюдается лишь плоская ориентация.

4. Предложено понятие об «эффективной удельной площадке» адсорбированных молекул  $\omega_{\text{эфф}}$ , представляющей собой усредненную величину,

определяющуюся соотношением количеств «плоско» и «перпендикулярно» адсорбированных молекул.

5. Показано, что  $\omega$  представляет собой структурно-чувствительный параметр.

Академия наук СССР  
Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского

Поступила  
24. VII. 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, И. И. Брусов, Ж. общ. химии, 7, 18, 1937.
2. Parée, *Bul. Soc. Chim. France*, N 1, 14, 1955.
3. А. В. Киселев, И. В. Шкалова, Ж. физ. химии, 30, 94, 1956.
4. А. К. Бонецкая, К. Г. Красильников, Докл. АН СССР, 114, 1257, 1957.
5. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 10 356, 1960.
6. О. К. Богданова, А. А. Баландин, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 787, 795, 909, 1957.
7. В. Р. Guanl, P. B. Ganguly, *J. Phys. Chem.*, 49, 226, 1945.
8. А. В. Киселев, Вестн. МГУ, № 11, 111, 1949.
9. R. S. Hansen, R. P. Craig, *J. Phys.* 58, 211, 1954.
10. R. S. Hansen, Jing Fu, F. E. Bartell, *J. Colloid Chem.*, 53, 769, 1949.
11. J. J. Kipling, D. B. Peakall, *J. Chem. Soc.*, 4828, 1956.
12. D. J. Crisp, *J. Colloid Sci.*, 11, 356, 1956.
13. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, М. П. Максимова, Изв. АН СССР, Отд. хим., н. № 2, 363, 1959.
14. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309, 1938.
15. А. В. Киселев, ст. в Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Тр. Совещания АН СССР, М., 1951.
16. J. J. Kipling, D. B. Peakall, *J. Chem. Soc.* 834, 1957.
17. А. В. Киселев, В. В. Куличенко, Ж. физ. химии, 29, 663, 1955.
18. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИИЛ, М., 1948.
19. В. А. Дзисько, В. И. Краснополская, Ж. физ. химии, 26, 1841, 1952.
20. W. D. Harkins, G. Jura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1359, 1944.
21. М. Я. Каган, И. М. Морозов, О. М. Падуровская, Ж. физ. химии, 8, 677, 1936.
22. S. Brunauer, P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 2682, 1937.
23. S. Teichner, «Adsorption et cinétique hétérogène (Colloq. Intern. Centre nat. rech. scient., 19, 52, 1949), Lyon, 1950.
24. A. S. Russel, C. N. Cochran, *Industr. a. Engng Chem.*, 42, 1332, 1336, 1950.
25. J. Duval, «Inorganic thermogravimetric analysis», N. Y., 1956.
26. А. А. Баландин, Биохимия, 23, 475, 1958.

#### ADSORPTION OF LOWER ALIPHATIC ALCOHOLS ON ALUMINA CATALYSTS AND THE ORIENTATION OF THE ADSORBED MOLECULES

*V. E. Vasserberg, A. A. Balandin and M. P. Maksimova (Moscow)*

#### Summary

The adsorption of lower normal aliphatic alcohols on a number of  $Al_2O_3$  catalysts of various genesis to form a monomolecular layer ( $25^\circ$ ) has been found to decrease in the order:  $CH_3OH > C_2H_5OH > n-C_3H_7OH > n-C_4H_9OH > n-C_5H_{11}OH$ . The adsorption is less for alcohols of iso than of normal structure. The adsorption of n-pentane, dichloroethane and ethylenediamine has also been studied on the same catalysts. It has been shown that the differences in the adsorption values ( $mM/m^2$ ) are not due to the microporosity of the catalysts making part of their surface in accesible to relatively large molecules, but depend both upon the structure of the alcohols and upon the nature of the catalyst. It has been shown that at moderate temperatures besides orientation of the alcohol molecules normal to the alumina surface (adsorption due only to the hydroxyl groups) planar orientation also takes place (adsorption in which the entire hydrocarbon chain of the alcohol takes part). The contribution of the planar oriented molecule differs with the different catalysts. In the adsorption of molecules with two groups strongly attracted to the surface (ethylenediamine) only planar orientation is observed. The concept of the «effective specific cross sectional area»  $\omega$  of adsorbed molecules is proposed. This is a mean value determined by the proportion of «planar» and «normal» oriented molecules. The quantity  $\omega$  has been shown to be a structurally susceptible parameter.

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ НЕКОТОРЫХ НИТРАТОВ И ИХ СМЕСЕЙ

П. И. Проценко и Н. П. Поповская

В ранее опубликованных работах [1—5] были приведены результаты систематических исследований электропроводностей, удельных весов и молекулярных объемов расплавов нитратов и их смесей.

В этой работе представлен экспериментальный материал по электропроводности систем нитрат серебра — нитрат цезия и нитрат серебра — нитрат калия, являющийся продолжением исследований авторов. Здесь же дается сопоставление электропроводностей смесей компонентов системы нитрат серебра — нитрат калия с другими свойствами расплавов указанных солей и их смесей.

## Экспериментальная часть \*

Методика работы описывалась авторами [3, 4].

Удельная электропроводность измерялась политермически через 5—8°. Числовые значения проводимостей вычислялись по известным формулам [6]. Изотермы построены через 20°, по данным полученных политерм.

Двойная система нитрат серебра — нитрат цезия характеризуется наличием на кривой ликвидуса фазовой диаграммы двух химических соединений:  $3\text{AgNO}_3 \cdot \text{CsNO}_3$ , плавящегося без разложения и  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{CsNO}_3$ , плавящегося с разложением [7].

Электропроводность этой системы измерена впервые, от температур, близких к ликвидусу, до 300°. Изотермы проводимостей не имеют минимумов,

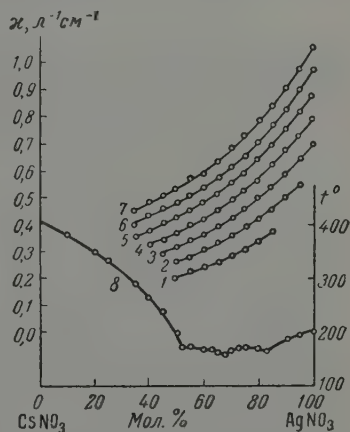


Рис. 1. Система  $\text{AgNO}_3 - \text{CsNO}_3$ : 1—7 — кривые удельной электропроводности ( $\kappa$  — при 180°, 2 — при 200°, 3 — при 220°, 4 — при 240°, 5 — при 260°, 6 — при 280°, 7 — при 300°); 8 — кривая ликвидуса

особых точек или изгибов, отвечающих ординатам остава названных соединений. Они почти параллельны с небольшим отрицательным отклонением от аддитивности (рис. 1).

Двойную систему нитрат серебра — нитрат калия изучали Усов [8] и А. П. Палкин [9]. На кривой ликвидуса фазовой диаграммы явно отражено соединение  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ , что подтверждено и нами.

Электропроводность системы исследовали В. Д. Поляков [10], Кауэн

\* В эксперименте принимали участие Г. Г. Днепровская и А. В. Проценко.



и Аксон [11]. По данным В. Д. Полякова, на изотермах удельной электропроводности имеются два минимума. Один из них отвечает соединению  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ , второй —  $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ .

По исследованиям [11] изотермы электропроводности плавные, без минимумов, но очень незначительно отклоняются от аддитивности в сторону меньших значений проводимости.

Тщательные измерения электропроводности смесей компонентов этой системы от 200 до 340° показали, что изотермы имеют вид плавных кривых, слегка вогнутых к абсциссе, без каких-либо особых точек, изломов или минимумов. Они исходят от ординаты более проводящего  $\text{AgNO}_3$  к ординате менее проводящего  $\text{KNO}_3$  (рис. 2).

Результаты наших измерений очень близки к численным значениям проводимости, полученным в [11].

### Обсуждение результатов

В некоторых работах по физико-химическому анализу расплавов солей утверждается, что между кривыми ликвидуса фазовых диаграмм и изотермами удель-

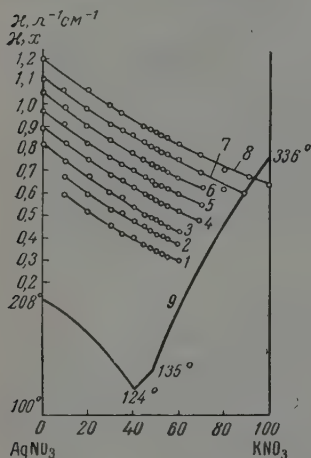


Рис. 2. Система  $\text{AgNO}_3 - \text{KNO}_3$ : 1—8 — кривые удельной электропроводности (1 — при 200°, 2 — при 220°, 3 — при 240°, 4 — при 260°, 5 — при 280°, 6 — при 300°, 7 — при 320°, 8 — при 340°); 9 — кривая ликвидуса

ной электропроводности существует полная взаимосвязь. Это значит, в частности, что дистактикам на кривых ликвидуса фазовых диаграмм соответствуют минимумы на изотермах проводимостей [12—15].

Систематические исследования электропроводности расплавов нитратных и нитратно-нитритных систем одного из авторов привели к противоположному выводу. Это подтверждается и рассмотренным выше экспериментальным материалом.

На кривых ликвидуса фазовых диаграмм нитрат серебра — нитрат калия и нитрат серебра — нитрат цезия, как уже было сказано, явно отображены химические соединения в виде максимумов и замечательной точки.

Изотермы же проводимости обеих систем совершенно одинаковые, без признаков химического взаимодействия между компонентами, т. е. на них нет минимумов или особых точек.

Изотермы удельной электропроводности исследованных нами нитратных, нитритных и нитратно-нитритных систем, независимо от формы кривых ликвидуса фазовых диаграмм, охватываются тремя типами:

1. Прямолинейные, не отклоняющиеся или почти не отклоняющиеся от аддитивности.

1. Вогнутые, незначительно отклоняющиеся от аддитивности в сторону меньших значений электропроводности.

3. Выпуклые, слегка отклоняющиеся от аддитивности в сторону меньших значений электропроводности.

Общее для всех типов изотерм — отсутствие на них особых точек, независимо от вида взаимодействия компонентов в момент их кристаллизации из расплава. Это вполне закономерно, так как образование химического соединения определенного состава и химических пидивидуумов



(исходных компонентов) происходит в интервале температур, соответствующих построению дальнего порядка ионов, т. е. при образовании первых кристаллов в расплаве, что и находит наглядное отображение на кривых ликвидуса фазовых диаграмм.

Изотермы удельной электропроводности, абсолютного и относительного температурного коэффициента этого свойства реально отображают состояние компонентов в расплавах, в гомогенной среде, т. е. когда нарушен не только дальний, но и ближний порядок ионов. Вот почему, в трактовке физико-химического анализа, соответствия между ними и кривыми ликвидуса не может быть.

Характерно, что исследование нитратов калия и серебра методом электродвижущих сил при  $140-320^\circ$  показало, что выше  $150^\circ$  система ведет себя как идеальная [16].

К такому же выводу приводят измерения Блумом и Родсом [17] показателей преломления и молекулярной рефракции смесей нитратов серебра и калия. Все это является косвенным подтверждением ионного строения расплавов нитратов, нитритов и их смесей и указанием на то, что химические соединения, образующиеся при кристаллизации из расплава, и компоненты, его составляющие, выше кривой ликвидуса спонтанно диссоциируют на ионы. Последние образуют ассоциаты неопределенного и переменного состава, величина которых (сферический объем) зависит от концентрации исходных компонентов, зарядов ионов, размера радиусов, соотношения силовых полей ионов, чем и определяется тип изотерм проводимостей.

### Выводы

Измерена удельная электропроводность расплавов смесей солей двойных систем нитрат серебра — нитрат цезия и нитрат серебра — нитрат калия в интервале температур  $180-340^\circ$ .

Установлено, что конгруэнтное комплексное соединение  $3\text{AgNO}_3 \cdot \text{CsNO}_3$  и инконгруэнтные соединения  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{CsNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$  не находят отражения на изотермах удельной электропроводности.

Отсутствие экстремальных точек на кривых удельной электропроводности свидетельствует о диссоциации комплексных соединений в расплаве при температурах выше кривой ликвидуса и служит косвенным указанием на ионное строение расплавов нитратов и их смесей.

Ростовский государственный  
университет  
Ростов-на-Дону

Поступила  
24.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Поповская и П. И. Проценко, Ж. общ. химии, **24**, 207, 1954.
2. П. И. Проценко и Н. П. Поповская, Ж. физ. химии, **28**, 299, 1954.
3. П. И. Проценко и Н. П. Поповская, Ж. общ. химии, **24**, 2119, 1954.
4. Н. П. Поповская и П. И. Проценко, Ж. физ. химии, **29**, 225, 1955.
5. П. И. Проценко, Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, **26**, 173, 1955.
6. А. И. Беляев и др., Физическая химия расплавленных солей, Металлургиздат, 1957.
7. А. П. Палкин, ЖРХО, **60**, 317, 1928.
8. Ussov, Z. anorgan. Chem., **38**, 419, 1904.
9. А. П. Палкин, С. Д. Грамаков и др., Реакции в отсутствие растворителя, Воронеж, 1939, 7—14.
10. В. Д. Поляков, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, **26**, 147, 1955.
11. Н. С. Cowen, H. J. A x o n, Trans. Faraday Soc., **52**, 242, 1956.
12. А. Г. Бергман, И. М. Чагин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 5, 727, 1940.
13. И. Н. Беляев, К. Е. Миронов, Ж. неорг. химии, **22**, 1734, 1952.
14. И. Н. Беляев и др., Докл. АН СССР, **91**, 1103, 1953.
15. Н. М. Тарасова, Ж. физ. химии, **21**, 825, 1947.
16. М. С. Захарьевский и Г. В. Пермякова, Ж. общ. химии, **26**, 2947, 1956.
17. H. B l o o m, D. C. R h o d e s, J. Phys. Chem., **60**, 791793, 1956.

ELECTROCONDUCTIVITY OF THE MELTS OF SOME NITRATES  
AND THEIR MIXTURES*P. I. Protsenko and N. P. Popovskaya (Rostov-Don)*

## S u m m a r y

The specific electroconductivity of the melts of binary salt mixtures, silver nitrate—cesium nitrate and silver nitrate — potassium nitrate, has been measured over the temperature range 180—340°. It has been found that the congruent complex compound  $3\text{AgNO}_3 \cdot \text{CsNO}_3$  and the incongruent compounds  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{CsNO}_3$  and  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$  are not reflected in the specific conductivity isotherms. The absence of extremal points in the specific electroconductivity curves bears witness to the dissociation of the complexes in the melts at temperatures above the liquidus curve and points out indirectly to the ionic structure of the melts of nitrates and their mixtures.

---

## О ПЕРИОДИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ МЕДИ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

В. А. Дмитриев и Е. В. Ржевская

Периодические явления довольно часто наблюдаются при протекании различных физических, биологических, геологических, химических и электрохимических процессов [1]. Еще в 1908 г. В. А. Кистяковский [2] обнаружил изменение потенциала электрода при движении электролита или электрода (так называемые мотоэлектрические явления). Эти явления обусловлены одновременно протекающими процессами возобновления пленки окисла на поверхности электрода и ее разрушения.

Хеджес [3] считает, что периодические явления на анодах являются частным случаем пассивности и проявляются, когда электрод имеет почти равную возможность находиться в активном и пассивном состоянии, причем пассивность может быть обусловлена образованием как солевых, так и окисных пленок.

Периодические явления имеют место и при катодных процессах. А. Т. Ваграмян [4] показал, что эти явления могут быть связаны с неравномерной адсорбцией поверхностно-активных веществ, с концентрационными изменениями в катодной зоне, с выделением водорода и рядом других причин. Периодичность при некоторых катодных процессах связывают с образованием и разрушением коллоидных пленок, адсорбцией и десорбцией поверхностно-активных веществ [5, 6].

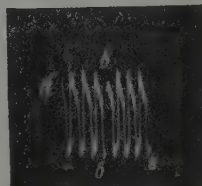
В последнее время выдвигаются идеи, согласно которым системы с периодическими изменениями тока и напряжения рассматриваются как автоколебательные системы [7].

Периодические явления на аноде имеют место и в некоторых случаях электрополировки металлов, причем считается, что эти явления, по-видимому, обусловлены возможным образованием и растворением окисной пленки [8]. Периодические явления, или так называемый осцилляторный процесс, в электрополировочных электролитах до сего времени специально не изучались, поэтому нами была поставлена задача более детально изучить эти явления.

## Экспериментальная часть

**Методика.** Электролиз проводился в ванне емкостью 300 мл, которая помещалась в ультратермостат. В большинстве опытов электролитом служила химически чистая ортофосфорная кислота уд. в. 1,51. Источником постоянного тока были щелочные аккумуляторы. В качестве электрода сравнения при измерении потенциалов при-

Рис. 1. Периодические изменения напряжения и потенциала при анодном растворении меди в фосфорной кислоте: *аб* — изменение напряжения; *вг* — изменение потенциала



менялся насыщенный каломельный электрод или медная пластинка, погруженная в электролит такого же состава, что и электролит исследуемой ячейки. Измерение потенциала, напряжения и силы тока производилось при помощи шлейфового осцил-

лографа МПО-2 и катодного осциллографа ЭНО-1. Аноды и катоды изготавливались из листовой меди. Поверхность катодов была в 150 раз больше поверхности анода, что позволило практически полностью исключить катодную поляризацию.

На рис. 1а представлена запись на осциллографе ЭНО-1 периодических явлений при анодном растворении меди в фосфорной кислоте уд. в. 1,51.

На участке *ab* и *eg* последовательно записаны периодические изменения напряжения и потенциала. В том и другом случае характер колебаний одинаков, поэтому в большинстве последующих экспериментов вместо потенциала записывалось изменение напряжения. При работе с осциллографом МПО-2 одновременно с записью напряжения (верхняя кривая на приведенных ниже осциллограммах) производилась запись изменения силы тока (вторая сверху кривая). Скорость движения пленки при съемке осциллограмм равна 1 мм/сек.

### Обсуждение результатов

Границы существования периодических явлений. Границы существования периодических явлений были определены путем снятия поляризационной кривой, причем для получения каждой точки на кривой образец выдерживался в электролите при заданном потенциале в течение 60 мин. Такой промежуток времени оказывается достаточным для установления равновесного состояния. На рис. 2 приведена построенная таким способом поляризационная кривая анодного растворения меди в фосфорной кислоте при 20°.

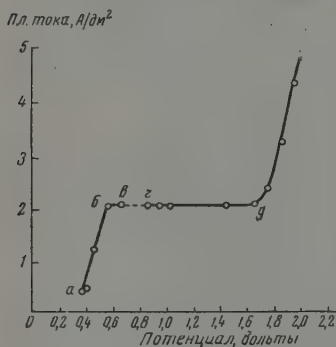


Рис. 2. Поляризационная кривая анодного растворения меди в фосфорной кислоте, уд. в. 1,51: *ab* — область травления; *бв* — область начала полировки; *вг* — область периодических явлений; *гд* — область полировки после осцилляций

На кривой можно отметить несколько типичных участков. При увеличении потенциала от 0,38 до 0,60 (участок *ab*) сила тока увеличивается пропорционально увеличению потенциала (напряжения). В этом интервале потенциалов имеет место выявление микроструктуры, связанное не только с разрушением границ между кристаллитами, но также и тел самих кристаллитов, вследствие чего их поверхность имеет закономерно расположенные фигуры травления. В точке *б*, находящейся в самом начале площадки предельного тока, при потенциале 0,65 В характер структурных изменений поверхности металла существенно изменяется — поверхность анода после обработки по такому режиму становится глянцевой. Дальнейшее даже незначительное повышение потенциала приводит к возникновению периодических явлений (осцилляторный процесс). При потенциале анода 0,85 В периодические явления прекращаются. Дальнейшее увеличение потенциала от 0,85 до 1,65 В происходит при неизменной силе тока. При потенциале 1,65 В начинается газовыделение и дальнейшее повышение потенциала вновь сопровождается пропорциональным увеличением силы тока.

Таким образом, периодические явления при анодном растворении меди в фосфорной кислоте уд. в. 1,51 имеют место в интервале потенциалов 0,65—0,85 В и лежат в области предельного тока.

В зависимости от начальной плотности поляризующего тока можно получить четыре типа осциллограмм, отражающих изменение потенциала анода (напряжения) во времени.

1. При плотности тока ниже предельной с увеличением продолжительности поляризации потенциал анода после включения тока постепенно увеличивается до некоторого постоянного значения и дальше не изменяется.

2. При более высокой начальной плотности тока, отвечающей началу площадки предельного тока после включения тока, происходит медленное увеличение напряжения, затем следует его скачкообразное увеличение, после чего начинаются периодические колебания (осцилляция). Они имеют устойчивый характер и могут продолжаться в течение многих часов.

3. При дальнейшем увеличении начальной плотности тока процесс протекает, как и в предыдущих случаях, но в отличие от них осцилляция становится кратковременной (режим кратковременного колебательного процесса).

4. При еще большем увеличении начальной плотности тока после медленного подъема потенциала происходит скачкообразное его увеличение, причем колебательный процесс не возникает.

**Влияние температуры электролита.** Опыты проводились при режиме устойчивого колебательного процесса. Повышение температуры электролита оказывает большое влияние на колебательный процесс. В табл. 1 представлены полученные результаты.

Таблица 1

**Влияние температуры электролита на колебательный процесс при анодном растворении меди в  $H_3PO_4$ , уд. в. 1,51**

t, °C	Начальная плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Индукционный период, сек.	Амплитуда колебаний напряжения, мВ	Частота колебаний, гц	Продолжительность медленного изменения напряжения, сек		Изменение напряжения при медленном его mV	
					подъем	спад	подъеме	спад
20	2,2	400	364	0,086	6,2	6,3	56	112
40	4,3	215	381	0,25	2,3	1,5	56	112
60	4,7	150	308	0,50	1,3	0,7	56	112
80	12,5	110	280	1,00	0,7	0,4	56	112
100	16,3	156	224	2,50	0,05	0,35	56	112

Прежде всего обращает на себя внимание увеличение частоты колебаний с повышением температуры. При повышении температуры от 20 до 100° частота колебаний увеличивается в 30 раз. Если при 20° период колебаний равен 11,5 сек., то при 100° он равен 0,4 сек. Повышение температуры электролита оказывает большое влияние и на плотность тока, при которой имеет место устойчивая осцилляция. Чем выше температура, тем больше плотность тока, при которой начинаются колебания. Как правило, колебательный процесс начинается только через некоторое время после включения поляризующего тока (индукционный период). Это указывает на то, что началу колебательного процесса должно всегда предшествовать накопление около анода каких-то продуктов. Продолжительность индукционного периода изменяется в широких пределах в зависимости от плотности поляризующего тока и температуры электролита.

Каждый период осцилляторного процесса характеризуется наличием четырех участков: *a* — медленный подъем напряжения (потенциала), *b* — скачкообразное увеличение напряжения, *c* — медленный спад напряжения, *d* — скачкообразное падение напряжения (рис. 16).

Затем цикл повторяется вновь. В такой же последовательности изменяется и сила тока, только эти изменения тока имеют противоположный знак, т. е. при росте потенциала сила тока падает. Следует обратить внимание на постоянство изменения напряжения во время его медленного спада и подъема в каждый период осцилляции. Независимо от темпера-



туры электролита напряжение на этих участках всегда изменяется на одну и ту же величину: во время медленного спада — на 112 mV и во время медленного подъема — на 56 mV. Такая закономерность, очевидно, связана с периодическими изменениями на электроде, а не в электролите, ибо в противном случае изменение температуры электролита должно было бы оказать влияние на величину потенциала указанных участков. Имеющиеся экспериментальные данные еще недостаточны для окончательного

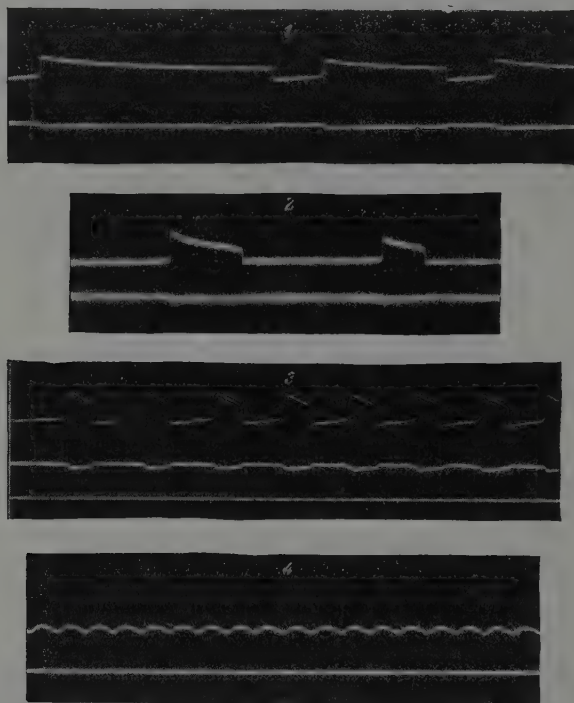


Рис. 3. Влияние концентрации фосфорной кислоты на периодические явления: 1 —  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , уд. в. 1,21; 2 —  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , уд. в. 1,3; 3 —  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , уд. в. 1,51; 4 —  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , уд. в. 1,72

решения вопросов о природе процессов, вызывающих указанные изменения. Они могут быть обусловлены образованием адсорбционных (окисных) или солевых пленок, а также неустойчивых промежуточных соединений.

**Влияние концентрации электролита.** На колебательный процесс оказывает исключительно большое влияние изменение концентрации фосфорной кислоты. На рис. 3 представлена серия осциллограмм при анодном растворении меди в фосфорной кислоте уд. в.: 1,21; 1,3; 1,51; 1,72 при 20°.

В фосфорной кислоте, уд. в. 1,21 и 1,3, частота колебаний напряжения очень низка. Период колебаний может изменяться в довольно широких пределах — от 26 до 50 сек. Продолжительность медленного подъема равна 9, 10 сек., а медленного спада 25—40 сек. С увеличением концентрации кислоты увеличивается и частота колебаний, а в концентрированной фосфорной кислоте (уд. в. 1,72), кроме того, изменяется и характер

колебаний — на осциллограммах нет участков скачкообразного увеличения и падения потенциала, колебания имеют синусоидальный характер.

В зависимости от концентрации кислоты находится и плотность тока, при которой имеет место устойчивый колебательный процесс. С увеличением концентрации кислоты плотность тока соответственно уменьшается. Например, в  $H_3PO_4$  (уд. в. 1,21) при  $20^\circ$  устойчивые колебания имеют место при плотности тока  $13 A/\delta m^2$ , а в кислоте (уд. в. 1,51) — при  $2,2 A/\delta m^2$ .

Большая продолжительность периодов медленного спада и подъема напряжения в разведенной кислоте, по-видимому, свидетельствует о том, что процесс колебания не связан с образованием на поверхности анода фазовых пленок. Если бы их образование имело место, то в разведенном

Таблица 2

Влияние перерыва тока и температуры электролита на поляризацию медного анода (режим устойчивых колебаний)  $H_3PO_4$ , уд. в. 1,51

$t, ^\circ C$	Начальная плотность тока, $A/\delta m^2$	Продолжительность перерыва тока, сек.	Индукционный период, сек.	Величина медленного подъема напряжения, mV	$t, ^\circ C$	Начальная плотность тока, $A/\delta m^2$	Продолжительность перерыва тока, сек.	Индукционный период, сек.	Величина медленного подъема напряжения, mV
20	2,2	1	19	112	60	8,7	1	9	112
		5	63	140			5	34	196
		10	127	140			10	66	196
		30	273	140			30	105	196
40	4,3	1	9	112	80	12,25	60	118	196
		5	45	168			1	11,5	140
		10	77	168			5	40	196
		30	166	168			10	86	224
		60	188	168			30	102	224
							60	95	224

электролите период медленного подъема напряжения должен быть сравнительно небольшим, поскольку в таком электролите пассивирование должно происходить легче, тогда как период медленного спада напряжения должен быть длительным. Как видно из осциллограмм, первое условие не соблюдается. Кроме того, результаты, полученные при работе с разведенным электролитом, указывают еще и на то, что явление колебаний, по-видимому, не связано с периодическим обезвоживанием околоанодного слоя электролита, хотя такие идеи и выдвигались для объяснения некоторых случаев колебаний. Если бы такая закономерность имела место, то период медленного спада потенциала, обусловленный постепенным обогащением водой околоанодного слоя, в разведенной кислоте должен быть менее продолжительным, чем в концентрированной. Опытные данные указывают на обратную зависимость.

**Влияние перерывов тока.** При исследовании влияния перерывов поляризующего тока на осцилляторный процесс опыты проводились в фосфорной кислоте уд. в.: 1,21; 1,3; 1,51; 1,72 в интервале  $20-80^\circ$ . Продолжительность перерывов поляризующего тока равнялась 1,5; 10; 30; 60 сек. Опыты проводились при режимах устойчивого и кратковременного осцилляторного процесса, а также при режиме, когда после скачка потенциала осцилляторный процесс не наблюдается. В табл. 2 представлены некоторые из полученных результатов.

С увеличением продолжительности перерыва поляризующего тока индукционный период увеличивается. Эта зависимость имеет место при всех температурах. Например, если после установления стационарного режима осцилляции сделать перерыв тока в одну сек., то оказывается, что осцилляция возникает не сразу после включения тока, а только через 19 сек.

После 30-сек. перерыва поляризующего тока осцилляция начинается только через 273 сек. Повышение температуры электролита приводит к некоторому сокращению продолжительности индукционного периода. Это, очевидно, объясняется тем, что с повышением температуры электролита значительно увеличивается плотность тока, при которой происходит осцилляция. Увеличение продолжительности поляризации с увеличением перерыва поляризующего тока свидетельствует о том, что возникновение осцилляторного процесса тесно связано с концентрационными изменениями в околоанодной зоне электролита и в том числе с накоплением продуктов анодного растворения. Однако само по себе накопление продуктов растворения еще не является непосредственной причиной колебаний. Об этом свидетельствуют результаты, полученные с электролитом, содержащим предельно высокую концентрацию растворенных фосфатов меди\*, в котором осцилляция возникает только через несколько десятков секунд после включения поляризующего тока. По-видимому, предварительная поляризация необходима для образования либо промежуточных малоустойчивых продуктов растворения, либо адсорбционных пленок. После того как такие продукты или пленка образуются, сила тока резко падает, а напряжение растет. Уменьшение силы тока приводит к увеличению роли диффузионных процессов. Ионы фосфорной кислоты получают большую возможность растворять образовавшуюся пленку или неустойчивые промежуточные соединения. В момент полного разрушения пленки напряжение резко падает, а сила тока растет, что в свою очередь приводит к новому накоплению продуктов растворения у анода и повторению цикла.

В процессе электролитической полировки меди в фосфорной кислоте в околоанодной зоне электролита накапливаются одно и двухзамещенные фосфаты меди [9]. При высокой температуре электролита условия изменяются, появляется возможность образования трехзамещенных фосфатов, которые иногда выделяются на поверхности анода, создавая своеобразный рисунок.

Выше уже говорилось, что процесс колебания тесно связан с концентрационными явлениями у анода. Это наглядно подтверждается опытами по изучению влияния перерыва тока на осцилляторный процесс при режиме так называемой кратковременной осцилляции.

На рис. 4 показано влияние перерывов поляризующего тока на колебания в фосфорной кислоте при 20 и 80°. При 20° после включения поляризующего тока следует индукционный период (267 сек.), за которым наступает кратковременная осцилляция. После перерыва тока продолжительностью 1;5; 10 и 30 сек. наблюдается медленное увеличение напряжения, за которым следует скачок напряжения без последующей осцилляции, и только после 60-сек. перерыва поляризующего тока после скачка напряжения наблюдается кратковременная осцилляция. При 80° процесс протекает несколько иначе, однако общая закономерность сохраняется. При 20° концентрационные изменения у анода заходят настолько далеко, что даже 30-сек. перерыв тока оказывается недостаточным для того, чтобы акцептор (фосфорная кислота) успел растворить или разрушить образовавшуюся пленку. Только после перерыва тока продолжительностью 60 сек. пленка оказывается разрушенной и новое включение поляризующего тока вновь приводит к возникновению кратковременной осцилляции.

Таким образом, периодические явления при анодном растворении меди в фосфорной кислоте обусловлены поляризационными процессами на аноде. Рассматриваемый нами случай периодических явлений представляет собой автоколебательную систему, в которой происходит пре-

\* Такой электролит был получен в результате длительной «проработки»  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с медными анодами при разделении анодного и катодного пространства пористой перегородкой.

образование энергии источника постоянного тока в энергию незатухающих электрических колебаний. Такую систему, очевидно, можно рассматривать как новый тип генератора электрических колебаний. Особенностью такого генератора является то, что генерирование колебаний происходит за счет периодически изменяющихся электродных процессов.

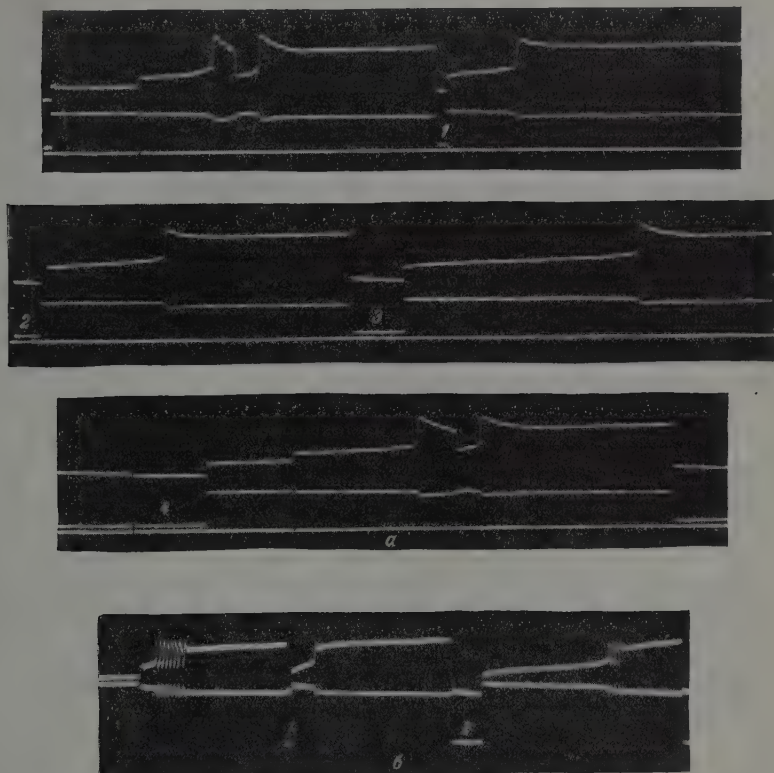


Рис. 4. Влияние продолжительности перерыва тока на колебания в фосфорной кислоте, уд. в. 1,51 (режим кратковременной осцилляции); а — 20°, перерывы тока: 1 — 1 сек., 2 — 5 сек., 3 — 10 сек., 4 — 60 сек.; б — 80°, перерывы тока: 1 — 1 сек., 2 — 5 сек.

**Периодические явления и механизм электрополировки.** Электролитическая полировка и периодические явления на аноде связаны с локальной, неполной пассивностью анода и, как будто бы, обусловлены одними и теми же причинами. Поэтому, казалось бы, периодические явления имеют непосредственное отношение к механизму процесса электрополировки. Тем не менее, имеется ряд фактов, которые свидетельствуют об обратном. Прежде всего периодические явления, как уже говорилось выше, имеют место в различных случаях анодного растворения, когда не наблюдается эффект полировки. Кроме того, проведенное нами микроскопическое исследование поверхности анода на различных стадиях поляризации показало, что образование блестящей поверхности имеет место до начала колебаний. Следовательно, периодические явления могут не иметь непосредственного отношения к механизму электрополировки.



## Выводы

1. Периодические явления при анодном растворении меди в фосфорной кислоте возникают при достижении предельного тока и обусловлены двумя причинами: а) концентрационными изменениями околоанодной зоны электролита; б) образованием на поверхности анода окисных пленок адсорбционного типа или малоустойчивых промежуточных соединений.

2. С увеличением концентрации и температуры электролита частота колебаний возрастает.

3. Возникновение эффекта полировки наблюдается до начала периодических явлений. Высказано предположение, что механизм электрополировки не связан непосредственно с возникновением периодических явлений.

4. Периодические явления могут рассматриваться как автоколебательные системы, в которых происходит преобразование энергии источника постоянного тока в энергию незатухающих электрических колебаний.

Казанский филиал Академии наук СССР  
Химический институт

Поступила  
24.VII.1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шемякин, П. Ф. Михалев, Физико-химические периодические процессы, Изд-во АН СССР, 1938.
2. В. А. Кистяковский, Z. Electrochem., 15, 268, 1909.
3. E. S. Hedges, J. Chem. Soc., 1533, 1926; 2581, 1926; 878, 1926.
4. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 158.
5. О. К. Гальдикене и Ю. Ю. Матулис, Тр. АН ЛитССР, сер. В, 4/16, 53, 1958; А. М. Мицкус и Ю. Ю. Матулис, Тр. АН ЛитССР, сер. В, 4/16, 76, 1958; Р. М. Вишомирскис, Тр. АН ЛитССР, сер. В, 4/16, 39, 1958.
6. Д. С. Шун, Б. М. Булгаков и А. М. Булгакова, Тр. Хим. факта и Н.-и. ин-та химии Харьковского госуниверситета, 14, 69, 1956; 16, 77, 1957; Д. И. Грицан, Д. С. Шун, Б. М. Булгаков, Ж. физ. химии, 29, 958, 1955.
7. В. П. Галушко, VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция теоретической и прикладной электрохимии (реферат доклада), Изд-во АН СССР, 1959 стр. 47.
8. Л. Я. Попилов, Электрополировка металлов, Машгиз, 1947, стр. 13.
9. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, А. Г. Можанова, Е. В. Ржевская, Ж. прикл. химии, 28, 63, 1956.

## PERIODIC EFFECTS IN THE ANODIC DISSOLUTION OF COPPER IN PHOSPHORIC ACID

V. A. Dmitriev and E. V. Rzhetskaya (Kazan)

## Summary

Periodic effects (oscillator process) have been shown to arise in the anodic dissolution of copper in phosphoric acid at the limiting current value. They are due to two causes: a) concentration fluctuations of the electrolyte in the vicinity of the anode, b) formation of adsorption type oxide films or labile intermediate compounds on the anode surface. The periodic changes accelerate with increase in concentration and temperature. Electrolytic polishing has been shown to occur before the beginning of the periodic effects. The polishing mechanism has been assumed to have no direct association with the appearance of periodic effects. The latter may be regarded as self-oscillating systems wherein the direct current energy is transformed into energy of unattenuated electrical oscillations.



## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ И РОСТ АНОДНЫХ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ

*Ф. И. Заливалов, М. Н. Тюкина и Н. Д. Томашов*

Согласно современным представлениям [1—3], окисная пленка, анодно сформированная на поверхности алюминия в электролитах, оказывающих на нее в процессе анодного окисления умеренное растворяющее действие, представляет собой плотную упаковку окисных ячеек гексагональной формы, каждая из которых состоит из поры, окисных стенок и компактного беспористого слоя окисла (барьерный слой) в качестве основания. Теоретическая модель такой структуры пленок была впервые построена Келлером, Хантером и Робинзоном на основании исследования в электронном микроскопе реплик с поверхности анодно-окисленного алюминия, с которой окисная пленка предварительно была удалена растворением ее в электролите, содержащем 35 см<sup>3</sup> 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и 20 г CrO<sub>3</sub> на 1 л раствора (этот раствор растворяет окисную пленку, но не действует на металл). При исследовании таких поверхностей была получена электронномикроскопическая картина ячеистой структуры в виде плотной сотообразной упаковки шестигранников, по которой, учитывая также и другие исследования анодных пленок, можно было судить о структуре самой пленки.

В настоящей статье излагаются некоторые новые данные по электронномикроскопическому исследованию микроструктуры анодных окисных пленок на алюминии, сформированных в серной кислоте по методу толстослойного твердого анодирования.

Толстослойные твердые покрытия, разработанные в Институте физической химии АН СССР [4, 5], привлекли широкое внимание работников промышленности ввиду того, что они могут быть использованы для эффективной защиты поверхности алюминиевых сплавов не только от коррозии, но и от износа истиранием и других эрозионных воздействий. Кроме того, метод толстослойного твердого анодирования позволяет получать на поверхности алюминия термостойкие тепло- и электроизолирующие слои.

Исследование строения таких пленок при помощи электронного микроскопа позволило получить ряд новых интересных закономерностей их формирования и установить связь между микроструктурой таких пленок и их принципиально новыми свойствами, детально описанными в наших более ранних работах [4—6].

### Экспериментальная часть

В настоящем исследовании в основном был использован метод искусственных реплик, связанный с нанесением на исследуемую поверхность тончайшей пленки подходящего вещества (коллодия, кварца или углерода), воспроизводящей рельеф ее поверхности [7]. Исследования проводились при помощи электронного микроскопа ЭМ-3. Для отдельных опытов использовался электронный микроскоп УЭМ-100. Снимки получались при увеличении в 8000—12 000 раз. Посредством дальнейшего фотографического увеличения получались фотоотпечатки с максимальным увеличением до 60 000 раз. Для усиления контрастности снимков применялся метод оттенения.

Объектом исследования служили анодированные образцы из алюминия марки АВ000 (99,99% Al) размером 15×15×2 мм. Перед анодированием образцы шлифовались, а затем полировались на сукле при помощи тонкой суспензии из окиси алюминия.

После обезжиривания образцы анодно окислялись в 4 *N* растворе серной кислоты по методу твердого анодирования при 0,5° и плотности тока равной 25, 50 и 100 мА/см<sup>2</sup> (формирующие напряжения\* *E* были равны 22, 25 и 27 В соответственно). Для сопоставления исследовалась также микроструктура пленок, полученных по обычному методу анодного окисления в той же кислоте при 20°, *i* = 10 мА/см<sup>2</sup> и *E* = 10 В.

Время анодного окисления в зависимости от поставленной задачи колебалось от нескольких секунд до 120 мин., что позволяло сравнивать микроструктуру очень тонких и очень толстых пленок. В целях получения более однородной пленки по всей ее толщине электролиз проводился при очень энергичном перемешивании электролита.

Исследование пористой структуры пленок сводилось в основном к измерению диаметра пор на полученных электронномикроскопических снимках. Количество же пор, приходящееся на единицу поверхности пленки, определялось по количеству окисных ячеек на той же площади (более подробно это будет показано ниже). Очень тонкие пленки ( $\delta = 0,05\text{--}0,08\text{ }\mu$ ), получаемые в начальной стадии анодного окисления (в течение нескольких секунд), просматривались непосредственно в электронном микроскопе «на просвет» после отделения их от поверхности алюминия в растворе сулемы.

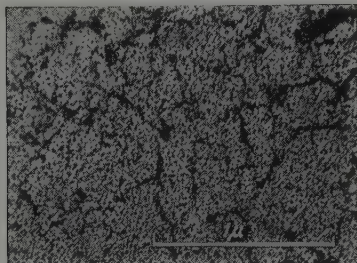


Рис. 1

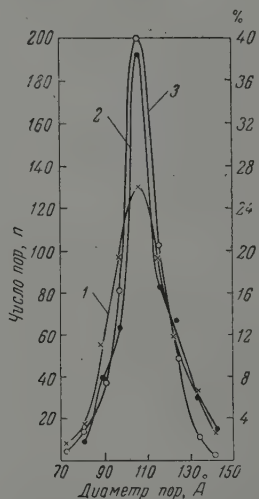


Рис. 2

Рис. 1. Электронномикроскопическая картина пористой структуры толстой окисной пленки ( $\delta = 100\text{ }\mu$ ), полученная при помощи коллодиевой реплики с наружной поверхности пленки;  $\times 28\,000$ . Условия анодирования:  $i = 25\text{ мА/см}^2$ ,  $E = 22\text{ В}$ ,  $t = 0,5^\circ$

Рис. 2. Кривые распределения пор по их диаметрам, полученные с наружной поверхности окисных пленок, сформированных в 4 *N* растворе серной кислоты при различных значениях *i* и *E*; 1 и 2 — твердое анодирование ( $i = 25$  и  $50\text{ мА/см}^2$ ,  $E = 22$  и  $25\text{ В}$ ,  $t = 0,5^\circ$ ,  $\delta = 100\text{ }\mu$ ); 3 — обычное анодирование ( $i = 10\text{ мА/см}^2$ ,  $E = 10\text{ В}$ ,  $t = 20^\circ$ ,  $\delta = 7\text{ }\mu$ )

Толстые пленки ( $\delta = 50\text{--}100\text{ }\mu$ ), сформированные в тех же условиях, но при длительных экспозициях времени анодирования, исследовались при помощи коллодиевых и кварцевых реплик. В этом случае реплики получались с наружной поверхности пленок без отделения их от металла. Таким образом, имелась возможность судить о диаметре пор пленки в начальной и конечной стадиях ее формирования, что представляет значительный интерес, поскольку в вопросе о форме пор нет еще достаточно четких данных.

Электронномикроскопическая картина пористой структуры, полученная с наружной поверхности толстой анодной пленки, приведена на рис. 1.

На рис. 2 представлены кривые распределения пор по их диаметрам, полученные для толстых пленок, сформированных в серной кислоте по методу твердого анодирования (кривые 1 и 2). Для сопоставления ис-

\* Под формирующим напряжением понимается напряжение, устанавливающееся между анодом и катодом в первые 10—15 сек. после начала анодирования.

следовалась также пористая структура пленок, полученных по обычному методу анодного окисления (кривая 3). По оси абсцисс здесь отложен диаметр пор в Å, а по оси ординат — число пор данного диаметра, полученное непосредственным измерением на электронномикрофотографиях большого количества (500 шт.) пор. Аналогичное семейство кривых было получено и для тонких пленок ( $\delta = 0,08 \mu$ ), для которых средний диаметр пор, соответствующий максимуму на кривых распределения, колеблется в пределах 125—130 Å (см. рис. 3). Наименьший обнаруженный нами

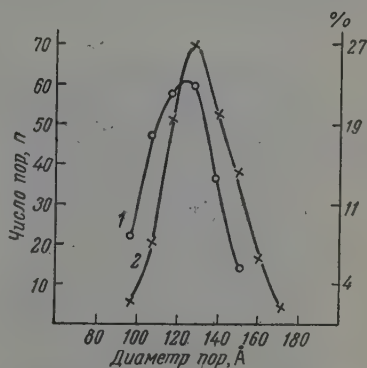


Рис. 3. Кривые распределения пор по их диаметрам, полученные для тонких ( $\delta = 0,08 \mu$ ) пленок методом «на просвет» (после отделения пленок от поверхности алюминия в растворе сулемы): 1 — твердое анодирование ( $i = 25 \text{ mA/cm}^2$ ,  $E = 22 \text{ V}$ ,  $t = 0,5^\circ$ ); 2 — обычное анодирование ( $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $E = 10 \text{ V}$ ,  $t = 20^\circ$ )

диаметр равнялся 70 Å, наибольший — 170 Å. Однако количество таких пор не превышало 5% от общего количества пор.

Таким образом, можно принять, что средний диаметр пор, соответствующий максимумам на кривых распределения, не зависит от метода

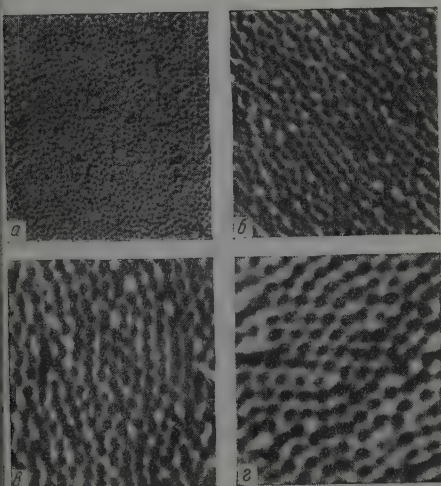


Рис. 4. Электронномикроскопическая картина ячеистой структуры окисных пленок, полученная для различных условий анодного окисления алюминия в 4 N растворе серной кислоты. Реплики сняты с поверхности алюминия после растворения анодной окисной пленки: а — обычное анодирование ( $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $E = 10 \text{ V}$ ,  $t = 20^\circ$ ,  $\delta = 7 \mu$ ); б, в, г — твердое анодирование соответственно для  $i = 25, 50, 100 \text{ mA/cm}^2$  и  $E = 22, 25, 27 \text{ V}$ ,  $t = 0,5^\circ$ ,  $\delta = 100 \mu$ . Коллоидная реплика;  $\times 42\,000$

анодирования в серной кислоте и равняется 120 Å (см. приведенную ниже таблицу), что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [1, 8, 9].

Диаметр пор измерялся также на электронномикроскопических снимках, полученных при помощи реплик, снятых с поперечного шлифа анодированных образцов (с толстой окисной пленкой). Последние были получены в 4 N растворе серной кислоты при  $0,5^\circ$ ,  $i = 25 \text{ mA/cm}^2$ ,  $E = 22 \text{ V}$  и времени анодного окисления 120 мин. ( $\delta = 100 \mu$ ). При этом нам не удалось обнаружить какого-либо заметного расширения диаметра пор в верхних слоях пленки за счет растворяющего действия электролита.

По-видимому, наличие низкой температуры электролита (около  $0^\circ$ ) и энергичного перемешивания, осуществляемого при помощи циркуляции серной кислоты, дает возможность получить поры с достаточно постоянным диаметром вдоль всей их длины.

Ячеистая структура пленок исследовалась нами при помощи двух методов. Структура той части пленки, которая примыкает к границе раздела металл — пленка, определялась по методу, описанному в работе [1].

Электронномикроскопические снимки, полученные при помощи этого метода, приведены на рис. 4.

Электронномикроскопическая картина ячеистой структуры пленок в данном случае не дает представления о микроструктуре пленки по всей



Рис. 5

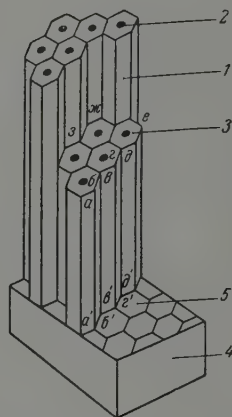


Рис. 6

Рис. 5. Электронномикроскопическая картина, иллюстрирующая плотную упаковку окисных ячеек. Снимок получен при помощи реплики, снятой с поверхности ступенчатого скола, предварительно отделенной от металла и измельченной в порошок анодной пленки. Пленка получена в 4 N растворе серной кислоты при  $i = 25 \text{ mA/cm}^2$ ,  $E = 22 \text{ V}$ ,  $t = 0,5^\circ$ ,  $\delta = 50 \text{ м}$ , углеродная реплика  $\times 17\,800$

Рис. 6. Схематическое изображение ступенчатого скола анодной пленки пористого типа, полученной при окислении алюминия в 4 N серной кислоте: 1 — окисная ячейка, 2 — пора, 3 — стенка ячейки, 4 — алюминий, 5 — отпечатки от оснований окисных ячеек на поверхности алюминия после растворения анодной окисной пленки;  $abgdd'$ ,  $e'b'b'a'$  — скол пленки по плоскостям соприкосновения боковых граней окисных ячеек,  $agegz$  — скол пленки по плоскости, параллельной базису покрытия

ее толщине, т. е. включая и пористый слой пленки. Для исследования последнего мы применили новый метод электронномикроскопического исследования [3], позволяющий судить о ячеистой структуре пленок не по отпечаткам от основания пленки после ее растворения, а при помощи реплик, полученных непосредственно с самих анодных пленок, снятых с образца и раздробленных в порошок.

Электронномикроскопический снимок со ступенчатого «скола» частички порошка пленки в виде плотной упаковки длинных гексагональных призм дан на рис. 5. Схематическое изображение такого скола представлено на рис. 6. В отдельных случаях можно получить снимки только с поперечного или с продольного скола анодной пленки.

Приведенный в качестве иллюстрации на рис. 5 электронномикроскопический снимок наглядно показывает, что окисная пленка, анодно сформированная в электролитах, оказывающих на нее в процессе анодного окисления умеренное растворяющее действие, не представляет собой сплошного массивного окисла, пронизанного порами, а состоит из плот-



ной упаковки ячеек в виде гексагональных призм (направленных по нормали к поверхности ее роста), по которым и осуществляется излом пленки.

Следует отметить, что имеется некоторый разброс в размерах окисных ячеек\*, который увеличивается с возрастанием формирующего напряжения  $E$ . Как видно из рис. 7, размер окисных ячеек лежит в пределах от 380 до 560 Å (для  $i = 25 \text{ mA/cm}^2$ ,  $E = 22 \text{ V}$ ) и от 370 до 720 Å (для  $i = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $E = 27 \text{ V}$ ).

Микроструктурные характеристики анодных окисных пленок, сформированных на алюминии при обычном и твердом анодировании в 4 N серной кислоты

Метод анодирования	Плотность анодного тока $i$ , $\text{mA/cm}^2$	Формирующее напряжение $E$ , V	Размер окисной ячейки $C$ , Å	Количество окисных ячеек и пор на $1 \text{ м.к}^2$ пленки ( $\times 10^6$ )	Диаметр поры $p$ , Å	Толщина стенки ячейки		Объемная пористость по электрономикроскопическим данным, %	Объемная пористость по наску, %
						общая, $\frac{C-p}{2}$ , Å	на 1 V напряжения $\frac{C-p}{2E}$ , Å/V		
Обычное анодирование ( $\delta = 7 \text{ м}$ )	10	10	280	940	120	80	8	15,9	18,6
Твердое анодирование ( $\delta = 100 \text{ м}$ )	25	22	481	435	120	180	8	5,37	5,53
	50	25	527	360	120	203	8	4,54	6,82
	100	27	547	295	120	213	8	3,98	11,5

Общее количество окисных ячеек, а следовательно, и пор на единицу поверхности, уменьшается с увеличением плотности тока  $i$  и формирующего напряжения  $E$  (см. таблицу). В изучаемом диапазоне плотностей

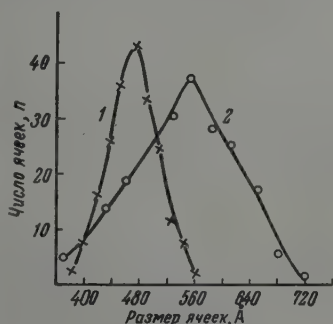


Рис. 7

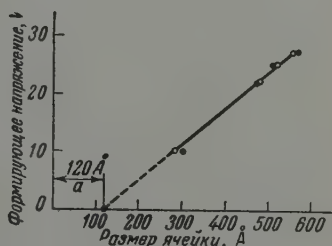


Рис. 8

Рис. 7. Кривые распределения окисных ячеек по их размерам, полученные для пленок, анодно сформированных в 4N растворе серной кислоты при различных значениях  $E$ : 1 —  $i = 25 \text{ mA/cm}^2$ ,  $E = 22 \text{ V}$ ,  $\delta = 100 \text{ м}$ , 2 —  $i = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $E = 27 \text{ V}$ ,  $\delta = 100 \text{ м}$

Рис. 8. Зависимость размера окисной ячейки от формирующего напряжения  $E$ . Отрезок на оси абсцисс  $a$ , равный 120 Å, соответствует диаметру поры

тока ( $i$  от 10 до 100  $\text{mA/cm}^2$  и  $E$  от 10 до 27 V) число окисных ячеек за счет увеличения их размера уменьшается соответственно от  $940 \cdot 10^6$  до  $295 \cdot 10^6$  на  $1 \text{ м.к}^2$ .

На рис. 8 приведена зависимость изменения размера окисной ячейки от формирующего напряжения  $E$ . Здесь светлые точки показывают размеры ячеек у основания пленки (в зоне ее роста), полученные при помощи

\* Под размером ячейки понимается расстояние между двумя параллельными гранями окисной ячейки.



реплик с поверхности алюминия после растворения пленки (см. рис. 4); черные точки показывают размеры ячеек в толще пленки, полученные при помощи реплик с поверхности скола пленки. Как видно из рис. 8, эта зависимость хорошо укладывается в прямую и, кроме того, экспериментальные точки, полученные различными методами, близко совпадают, что указывает на то, что размер ячейки как у основания пленки, так и в ее толще примерно один и тот же.

Так как диаметр поры, как было показано выше, является для выбранного электролита величиной практически не зависящей от условий электролиза, то, следовательно, увеличение размера окисной ячейки может происходить только за счет утолщения ее стенок (см. таблицу). Если экстраполировать кривую, приведенную на рис. 8, до пересечения ее с осью абсцисс (в точке пересечения кривой с осью абсцисс толщина стенки должна быть равной нулю), то отрезок на последней —  $a$  — должен соответствовать диаметру поры. Полученное значение  $a$ , равное  $120 \text{ \AA}$ , хорошо согласуется с приведенными выше экспериментальными данными, полученными для диаметра поры, а также с данными, приведенными в работе [1].

Интересно отметить, что размер окисных ячеек (а следовательно, и их количество) устанавливается в течение 5–10 сек. после наложения тока и в дальнейшем не изменяется даже при достижении значительной толщины пленок (порядка  $100 \mu$  и времени экспозиции до 120 мин.), если условия электролиза поддерживаются постоянными.

Зная размер окисной ячейки  $C$  и диаметр поры  $p$ , можно из полученных данных определить толщину стенки окисной ячейки  $W$ . Так как размер ячейки складывается из суммы толщин двух ее стенок и диаметра поры, а толщина окисной стенки является линейной функцией формирующего напряжения, то, следовательно, она может быть вычислена из следующего уравнения:

$$W = \frac{C - p}{2} \frac{1}{E}. \quad (1)$$

Подставляя в уравнение (1) экспериментальные значения  $C$ ,  $p$  в  $\text{\AA}$  и  $E$  в  $V$ , приведенные в таблице, получаем постоянное значение  $W = 8 \text{ \AA}/V$  для всех указанных условий анодного окисления.

Отсюда следует, что уравнение

$$C = 2WE + p, \quad (2)$$

предложенное для определения среднего размера окисной ячейки в тонком, лежащем у основания пор слое окисла, скорость роста которого также равна  $8 \text{ \AA}/V$ , остается справедливым и для толстого пористого слоя пленки. Для указанных диапазонов условий электролиза в серной кислоте уравнение (2) может быть представлено в следующем виде:

$$C = 16E + p. \quad (3)$$

Определив расчетным методом размер ячейки  $C$ , можно определить ее площадь, приняв за площадь ячейки  $C_S$  площадь вписанного в шестиугольник круга с диаметром  $d$ , равным размеру ячейки

$$C_S = 0,98 d^2 \simeq d^2.$$

Зная площадь ячейки  $C_S$ , легко рассчитать количество окисных ячеек (а следовательно, и пор), приходящихся на  $1 \text{ м}^2$  пленки:

$$N = \frac{10^{14}}{C_S}.$$

Определив средний диаметр пор, их длину (последняя практически равняется общей толщине пленки  $\delta$ ) и количество на единицу поверх-

ности пленки, можно рассчитать объемную пористость  $V$ , выраженную в %.

Из таблицы видно, что пленки, сформированные по обычному методу анодного окисления, имеют значительно более высокую пористость (15,9%) по сравнению с пленками, полученными по методу твердого анодирования. Для последнего пористость составляет 5,37; 4,54 и 3,98% соответственно трем исследованным режимам анодного окисления. Таким образом, пленки, сформированные при больших значениях  $i$  и  $E$ , имеют значительно меньшую пористость. Этого и следовало ожидать, исходя из того, что количество пор (так же как и количество окисных ячеек) с возрастанием формирующего напряжения уменьшается (см. таблицу) в то время как диаметр пор практически не меняется.

Объемная пористость анодных пленок определялась нами, кроме того, по методу наполнения пленок минеральным маслом [10]. Полученные при этом значения (см. таблицу) довольно хорошо согласуются с величинами, вычисленными по данным электронномикроскопического исследования для пленок, сформированных при значениях  $E$ , равных 10, 22 и 25 В (что соответствует значениям  $i = 10$ ; 25 и 50 мА/см<sup>2</sup>). Для пленок, полученных при том же количестве электричества, но при значении  $E = 27$  В ( $i = 100$  см<sup>2</sup>), объемная пористость, полученная по методу наполнения пленок маслом, примерно в три раза превышает пористость, вычисленную по данным электронномикроскопического исследования. Такое расхождение можно объяснить появлением на внешней поверхности пленки микротрещин, количество которых и ширина увеличиваются с увеличением  $E$ . При наполнении пленок маслом вместе с порами заполняются также и микротрещины, за счет которых и получается завышенное значение пористости по сравнению с данными, полученными при помощи электронного микроскопа.

В заключение мы считаем своим долгом выразить глубокую благодарность научным сотрудникам Лаборатории сорбционных процессов Института физической химии АН СССР В. М. Лукьяновичу и Е. А. Леонтьеву за ценные консультации, оказанные нам при осуществлении электроноскопической части настоящей работы.

### Выводы

1. Описан новый метод электронномикроскопического исследования структуры анодных окисных пленок пористого типа, основанный на получении реплик со ступенчатого скола предварительно отделенной от металла и измельченной в порошок пленки.

2. При помощи этого метода экспериментально доказано, что окисная пленка, анодно сформированная на поверхности алюминия в электролитах, оказывающих на нее умеренное растворяющее действие, не представляет собой сплошного окисла с беспорядочно расположенными в нем каналами-порами, а состоит из плотной упаковки ячеек в виде гексагональных призм, направленных нормально к поверхности металла и спаянных по боковым граням.

3. Исследована микроструктура анодных окисных пленок, полученных по методу твердого анодирования ИФХ АН СССР и по обычному методу анодного окисления в серной кислоте. На основе этих исследований сделано заключение, что принципиально новые свойства пленок, получаемых по методу твердого анодирования, и, в частности, их высокая твердость и стойкость против износа истиранием, объясняются увеличением размеров окисных ячеек (за счет утолщения их стенок) и уменьшением количества пор, приходящихся на единицу поверхности пленки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Keller, M. S. Hunter, D. Z. Robinson, J. Electrochem. Soc., **100**, 411, 1953.
2. М. Н. Тюкина, Ф. П. Заливалов, Сб. докл. по покрытиям, часть II, № 2830-а, Издание Дома техники, М., 1957.
3. Ф. П. Заливалов, М. Н. Тюкина, Н. Д. Томашов, Заводск. лаборатория, **25**, 696, 1959.
4. Н. Д. Томашов, Вестн. инж. и техн., № 2, 59, 1946.
5. Н. Д. Томашов, М. Н. Тюкина, Исследования по коррозии металлов (Тр. Ин-та физ. химии АН СССР), вып. II, № 1, Изд-во АН СССР, М., 1951.
6. Н. Д. Томашов, А. В. Бялобжеский, там же, стр. 136.
7. Электронная микроскопия (под редакцией А. А. Лебедева), ГИТТЛ, М., 1954.
8. W. Bauman, Z. Phys., **3**, 433, 1939.
9. H. Fischer, F. Kurz, Korrosion und Metallsch., **18**, 42, 1942.
10. Н. Д. Томашов, А. В. Бялобжеский, Исследования по коррозии металлов (Тр. Ин-та физ. химии АН СССР), вып. III, № 2. Изд-во АН СССР, 1951

---

EFFECT OF ELECTROLYSIS CONDITIONS ON THE FORMATION AND GROWTH  
OF ANODIC OXIDE FILMS ON ALUMINUM.

*F. P. Zalivalov, M. N. Tyukina and N. D. Tomashov (Moscow)*

Summary

The report describes the results of electron microscopic studies of the microstructure of anodic oxide films on aluminum (99.99% Al) formed in 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 0.5° C, current density 25, 50 and 100 ma/cm<sup>2</sup> and forming voltage 22, 25 and 27 v. The principal relationships in the formation and growth of anodic oxide films permitting coatings of predetermined structure to be formed have been investigated.

---

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СУЛЬФОНОВ  
НАФТАЛИНОВОГО РЯДА

В. А. Коптюг и В. А. Плахов

Согласно данным [1—4], введение алкилсульфонильной группы в ароматические соединения бензольного ряда вызывает в спектрах поглощения последних в ультрафиолетовой области изменения, указывающие на наличие сопряжения между  $\text{RSO}_2$ -группой и бензольным ядром. С теоретической точки зрения возможность такого сопряжения и механизм его рассмотрен в [5] (см. также [6, 7]). Однако в вопросе о сопряжении в ароматических сульфонах имеется еще ряд неясностей (ср. [4]), что делает желательным проведение дальнейших исследований в этой области. Поэтому представлялось интересным рассмотреть влияние введения алкилсульфонильной группы на спектры поглощения производных нафталина. В данной статье рассматриваются спектры ряда алкилнафтил- и алкилхлорнафтилсульфонов (о синтезе их см. [8]).

Сравнение ультрафиолетовых спектров поглощения нафталина, метил-(нафтил-1)- и метил-(нафтил-2)-сульфонов (рис. 1) показывает, что введение в нафталиновое ядро метилсульфонильной группы вызывает батохромное смещение спектра поглощения, причем в длинноволновой части спектра наблюдается, кроме того, заметное увеличение интенсивности поглощения (ср., например,  $\lg \varepsilon$  для максимумов при 311, 318,5, 325 м $\mu$  соответственно на кривых 1, 2 и 3 рис. 1). Обращает на себя внимание почти полное исчезновение тонкой структуры в спектре метил-(нафтил-1)-сульфона. Напротив, в случае 2-изомера тонкая структура в длинноволновой части спектра в значительной степени сохраняется. Подобное различие в ультрафиолетовых спектрах поглощения 1- и 2-изомеров наблюдается и в случае моноалкилнафталинов (ср. [10]), однако в данном случае оно выражено более отчетливо.

Отмеченное выше батохромное смещение в спектрах поглощения метилнафтилсульфонов указывает на наличие определенного сопряжения между сульфониальной группой и нафталиновым ядром. Чтобы оценить величину этого сопряжения, мы сопоставили спектр метил-(нафтил-2)-сульфона, с одной стороны, со спектрами 2-метилнафталина и соли 2-нафтиламина, в которых сопряжение заместителя с ароматическим ядром невозможно (рис. 2), а с другой — со спектрами 2-нафтойной кислоты, 2-нафтола и 2-нафтиламина, в которых подобное сопряжение имеет место (рис. 3). Оказалось, что спектр метил-(нафтил-2)-сульфона занимает промежуточное положение между спектрами этих двух групп соединений — он очень похож на спектры первой группы, но в то же время в нем намечено появление третьей длинноволновой полосы поглощения, что характерно для 2-замещенных нафталинов при наличии сопряжения между заместителем и ароматическим ядром.

Все вышесказанное дает основание полагать, что в алкилнафтилсульфонах действительно имеет место сопряжение  $\text{RSO}_2$ -группы с нафталиновым ядром, однако степень сопряжения, видимо, не слишком высока. Последнее объясняется, вероятно, тем, что сопряжение происходит с участием 3d-орбит атома серы, энергетически менее выгодных, чем 3p-орбиты.

На рис. 4 представлены спектры поглощения метил-(1-хлорнафтил-8)-, метил-(1-хлорнафтил-5)-, метил-(1-хлорнафтил-7)- и метил-(2-хлорнафтил-8)-сульфонов. Характерно, что и в этом случае при наличии заместителя в  $\beta$ -положении наблюдается частичное сохранение в длинноволновой области спектра тонкой структуры нафталинового спектра (два допол-

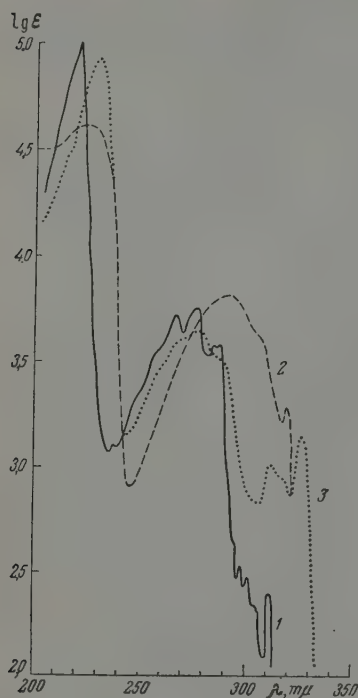


Рис. 1. Спектры: 1 — нафталина; 2 — метил-(нафтил-1)-сульфона; 3 — метил-(нафтил-2)-сульфона

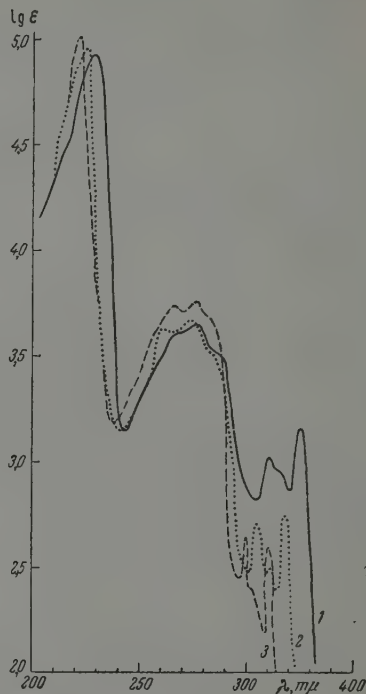


Рис. 2. Спектры: 1 — метил-(нафтил-2)-сульфона; 2 — 2-метилнафталина; 3 — хлоргидрата 2-нафтамина

нительных максимума поглощения). Интересно сопоставить спектры поглощения метил-(1-хлорнафтил-5)-сульфона и 1,8-изомера, поскольку в последнем имеются стерические препятствия расположению атомов хлора и серы в плоскости нафталинового ядра (ср. [8]). Известно, что введение заместителей в *о*-положение к таким группам, как  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и  $-\text{NO}_2$ , приводит к выводу их из плоскости, в которой расположено ароматическое ядро, за счет поворота вокруг связи  $\text{Ar}-\text{N}$ . Происходящее при этом уменьшение сопряжения указанных групп с ароматическим ядром проявляется в спектре поглощения в гипсохромном сдвиге и в уменьшении интенсивности поглощения. В отличие от этого, введение метильных групп в *о*-положение к метилсульфонильной группе приводит, наоборот, к bathochromному смещению полос поглощения [3, 9]. Исследователи, обнаружившие этот факт, сделали вывод, что наличие пространственных препятствий не подавляет сопряжения в случае сульфонильной группы. Однако дело здесь обстоит несколько сложнее, чем это кажется на первый взгляд. При переходе от метилфенилсульфона к метил-(*n*-толил)-сульфону происходит [3] небольшое bathochromное смещение коротковол-



новой полосы поглощения; бензольная полоса практически не сдвигается и лишь становится менее интенсивной. При переходе от метил-(*n*-толил)-сульфона к метилмезитилсульфону происходит bathochromный сдвиг всего спектра, причем бензольная полоса смещается наиболее сильно, а интенсивность поглощения в области этой полосы возрастает. Столь резкие

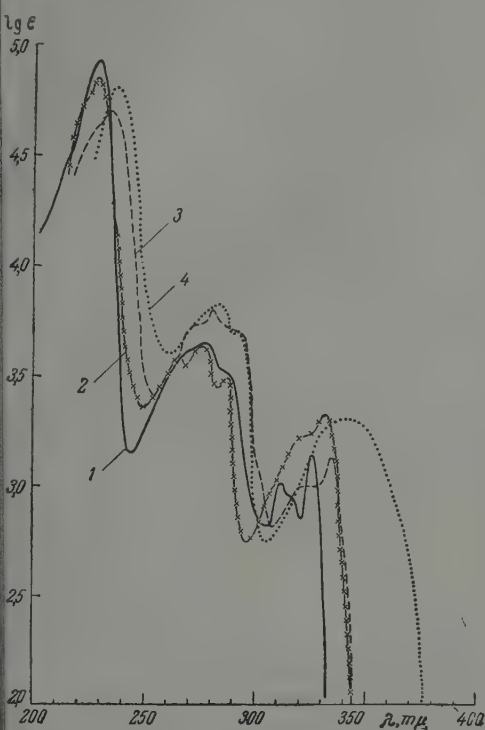


Рис. 3. Спектры: 1 — метил-(нафтил-2)-сульфона; 2 — 2-нафтола; 3 — 2-нафтойной кислоты; 4 — 2-нафтиламина

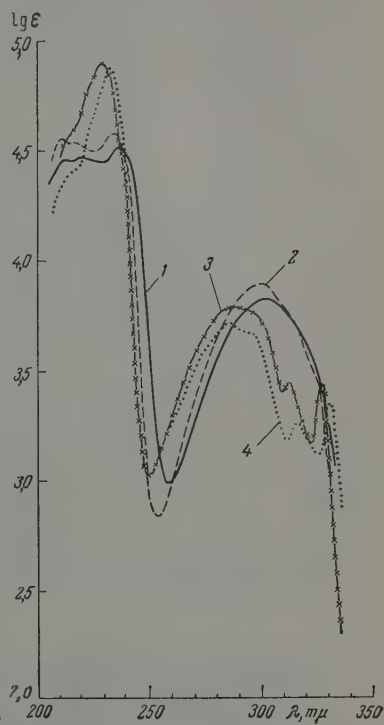


Рис. 4. Спектры: 1 — метил-(1-хлорнафтил-5)-сульфона; 2 — метил-(1-хлорнафтил-6)-сульфона; 3 — метил-(2-хлорнафтил-8)-сульфона; 4 — метил-(1-хлорнафтил-7)-сульфона

изменения в спектре поглощения довольно трудно объяснить только суммированием bathochromных сдвигов от отдельных метильных групп. Сдвиг всего спектра примерно на 5  $m\mu$  в длинноволновую область отмечен и при переходе от метил-(4-оксифенил)-сульфона к метил-(2, 6-диметил-4-оксифенил)-сульфону [9]. В связи с этим возникает вопрос, не является ли bathochromный сдвиг в рассматриваемых случаях отчасти следствием деформации или напряженности, возникающих в молекуле при наличии пространственных препятствий для размещения двух заместителей (ср. [10], стр. 23). Если это действительно так, то при переходе от метил-(1-хлорнафтил-5)-сульфона к 1,8-изомеру также должно было бы наблюдаться bathochromное смещение всего спектра, хотя в этом случае и не вводятся дополнительные заместители. Как видно из рис. 4 (кривые 1 и 2), такое смещение действительно имеет место (примерно на 3  $m\mu$ ).

Смещение ультрафиолетового спектра поглощения в длинноволновую

область при переходе от 1,5- к 1,8-изомеру в нафталиновом ряду уже наблюдалось и получило название «пери-эффекта». Так, Клар и Маршалк [11] обнаружили, что введение атомов хлора в пери-положения нафталинового ядра приводит к большему bathochromному сдвигу, чем можно было бы ожидать на основании правила аддитивности (пери-эффект 7,8 м $\mu$ ). Однако такой ненормально высокий сдвиг наблюдается только для одного

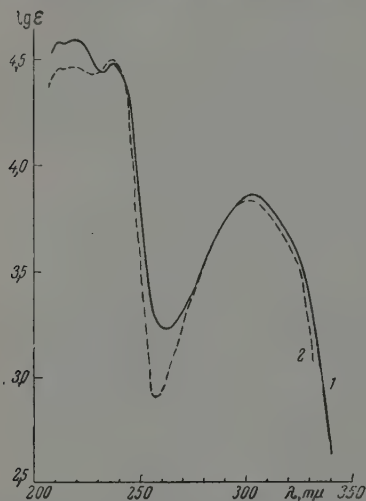


Рис. 5. Спектры: 1 — бензил-(1-хлорнафтил-8)-сульфона; 2 — этил-(1-хлорнафтил-8)-сульфона

из максимумов *пара*-полосы (по обозначениям Клара [12]). Отмечено также наличие пери-эффекта (6,5 м $\mu$ \*) у 1,8-диметилнафталина [13] (однако ср. [14]). Причем и в этом случае он относится только к одному из длинноволновых максимумов. Смещение более широкой полосы имеет место, по-видимому, для замещенных в пери-положение S-(нафтил-1)-тиогликолевых кислот [14] (пери-эффект составляет соответственно 6,0 и 14,5 м $\mu$  для метокси- и галоидпроизводных). Объяснение пери-эффекта возникновением добавочной связи между пери-заместителями (ср. [11]) представляется весьма сомнительным. Нам кажется, что это лишь частный случай влияния напряженности и деформации молекулы на ультрафиолетовый спектр поглощения.

На рис. 5 представлены спектры поглощения этил- и бензил-(1-хлорнафтил-8)-сульфонов. Как и следовало ожидать (ср. [1,2]), замена метильной группы на этильную практически не сказывается на спектре. В случае же бензильной группы наблюдается, как и для сульфонов бензольного ряда [1], некоторое увеличение интенсивности поглощения.

Ниже приводятся максимумы поглощения (м $\mu$ ) и соответствующие им lg  $\epsilon$  (в скобках), полученные нами для рассмотренных в данной работе соединений. Спектры сняты для спиртовых растворов на спектрофотометре СФ-4.

Нафталин 221 (5,03), 266 (3,71), 275,5 (3,76), 284 (3,58), 286 (3,59), 297 (2,53), 301 (2,48), 304 (2,35), 311 (2,39), 320 (1,38); метил-(нафтил-1)-сульфон 223 (4,62), 292 (3,81), 318,5 (3,28); этил-(нафтил-1)-сульфон 224 (4,55), 292 (3,81), 318,5 (3,28); метил-(нафтил-2)-сульфон 229 (4,93), 277 (3,65), 311 (3,00), 325 (3,14); метил-(1-хлорнафтил-8)-сульфон 212 (4,46), 219,5 (4,47), 236 (4,51), 302 (3,83); этил-(1-хлорнафтил-8)-сульфон 212 (4,46), 219 (4,47), 236 (4,50), 301,5 (3,83); бензил-(1-хлорнафтил-8)-сульфон 212 (4,58), 218,5 (4,59), 237 (4,48), 304 (3,86); метил-(1-хлорнафтил-5)-сульфон 210,5 (4,54), 216 (4,53), 233,5 (4,57), 298,5 (3,89); метил-(1-хлорнафтил-7)-сульфон 232 (4,87), 285 (3,72), 315 (3,26), 330 (3,35); метил-(2-хлорнафтил-8)-сульфон 228,5 (4,89), 285 (3,79), 311,5 (3,44), 326 (3,43).

Ультрафиолетовые спектры 2-метилнафталина, 2-нафтола, 2-нафтойной кислоты, 2-нафтиламина и его соли взяты из атласа Фриделя и Орчина [10].

\* Авторы завышают пери-эффект, сравнивая максимум поглощения при 323,0 м $\mu$  у 1,8-диметилнафталина с максимумом при 316,5 м $\mu$  у 1,5-изомера. Однако в последнем случае вернее было бы взять перегиб при 320,0 м $\mu$ .

## Выводы

Анализ ультрафиолетовых спектров поглощения сульфонов нафталинового ряда подтверждает наличие сопряжения между алкилсульфонильной группой и ароматическим ядром. Пространственные препятствия расположению атома серы в молекуле метил-(1-хлорнафтил-8)-сульфона в плоскости нафталинового ядра не подавляют сопряжения. Возникающие же в этом соединении напряжения приводят к bathochromному смещению спектра поглощения относительно спектра 1,5-изомера.

Химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила  
24.VII.1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Fehnel, M. Carmack, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 231, 1949.
2. H. P. Koch, J. Chem. Soc., 408, 1949.
3. E. A. Fehnel, M. Carmack, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1292, 1950.
4. E. S. Weight, J. Chem. Soc., 2440, 1952.
5. H. P. Koch, W. E. Moffitt, Trans. Faraday Soc., **47**, 7, 1951.
6. G. Leandri, A. Mangini, R. Passerini, Gaz. chim. ital., **84**, 73, 1954.
7. A. Mangini, C. Zauli, Ricerca scient., **27**, 392, 1957.
8. В. А. Коптюг, Т. Н. Герасимова, Н. Н. Ворожцов, мл., Ж. общ. химии, **30**, 612, 1960.
9. H. Kloosterziel, H. J. Backer, Recueil trav. chim., **72**, 185, 1953.
10. R. A. Friedel, M. Orchin, Ultraviolet spectra of Aromatic Compounds, New York — London, 1951.
11. E. Clar, Ch. Maschalk, Bull. Soc. chim. France, 433, 1950.
12. E. Clar, Aromatische Kohlenwassertoffe, Berlin, 1952, S. 25.
13. G. Kalopissis, J. rech. Centre nat. rech. scient., Labs. Bellewue, **23**, 82, 1953.
14. Г. М. Оксенгендлер, Э. П. Гендриков, Хим. наука и промышленность, **4**, 412, 1959.

ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF SULFONES IN THE  
NAPHTHALENE SERIES

V. A. Koptug and V. A. Plakhov (Moscow)

## Summary

The ultraviolet spectra of a number of alkyl-naphthyl — and alkylchloronaphthyl-sulfones have been examined with the objective of ascertaining the possibility of conjugation of the sulfonyl group and the aromatic nucleus. The effect of steric factors on the absorption spectra of sulfones has been discussed.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ  
«ЧЕРНОГО НИКЕЛЯ»

А. Г. Самарцев и Н. В. Андреева

При электролизе растворов, содержащих совместно соли никеля, цинка, аммония и роданистую соль, на катоде образуются своеобразные черные осадки сложного состава. Помимо металлического никеля, находящегося в них в тонкодисперсном состоянии, они содержат значительные количества окислов и сульфидов. Такие осадки используются в практике и именуются «черным никелем».

Процесс черного никелирования позволяет получать на различных металлах покрытия компактного строения с глубоководной окраской, методика получения которых описана в ряде руководств [1, 2]. Предложенные нами дополнения дают возможность повысить механическую прочность и защитную способность черного покрытия [3, 4]. В практическом отношении черные никелевые покрытия представляют значительный интерес.

Различные авторы, изучавшие состав осадка, находили в нем 16—60% никеля, 7—45% цинка, 8—15% серы, 10—28% углерода, водорода и кислорода [5—9].

В настоящей работе в связи с решением практических задач [3, 4] были получены некоторые новые данные о процессе образования «черного никеля». Основное внимание уделено исследованию поляризации катода в различных условиях электролиза. Изучено, в частности, влияние концентрации отдельных компонентов электролита на форму поляризационной кривой. Определена также зависимость количества выделяющегося совместно с черным никелем водорода от плотности тока на катоде и получены дополнительные данные о химическом составе осадка. Результаты работы позволяют высказать некоторые соображения о возможном механизме образования этих своеобразных осадков.

## Экспериментальная часть

В опытах в качестве основного использовался электролит, содержащий 50 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 25 г/л  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 32 г/л  $\text{KCNS}$ ; 15 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , имеющий  $\text{pH} = 5$ . Потенциал катода измерялся обычным компенсационным методом. Нуль-инструментом служил зеркальный гальванометр с чувствительностью  $4 \cdot 10^{-9}$  А. Применялся катод из стальной жести площадью 6,4 см<sup>2</sup>. Тыльная сторона катода изолировалась целлулоидным лаком. Температура электролита поддерживалась равной  $20 \pm 0,2^\circ$ . При снятии поляризационных кривых измерение потенциала производилось через 5 мин. после установления пускового тока. Предварительная проверка показала, что потенциал катода достаточно устойчив во времени. Результаты, полученные с платиновыми и стальными катодами, полностью совпадают.

На рис. 1 представлена типичная поляризационная кривая (значения потенциалов отнесены к водородному электроду). Кривая ясно распадается на несколько областей, что связано со сложностью процессов, происходящих на катоде. Форма кривой и характерное ее деление на несколько областей хорошо воспроизводятся. Особенно обращает на себя внимание наличие на кривой области замедленного изменения по-

генциала  $\delta - \epsilon$ , резко выраженного скачка  $\epsilon - \zeta$  и широкой области  $\zeta - \delta$ , в которой потенциал катода изменяется практически по линейному закону. Осадки «черного никеля» образуются в области  $\zeta - \delta$ , т. е. после скачкообразного возрастания катодной поляризации. За пределами этой области процесс образования черных осадков осложняется: они становятся рыхлыми и неоднородными. При достижении некоторой плотности тока местами начинается выделение гидрата окиси цинка в виде белого налета.

Поляризационные кривые, полученные при прямом и обратном ходе измерений, практически совпадают. Небольшой гистерезис наблюдается лишь для участка  $\epsilon - \zeta$ .

На рис. 1 показана также зависимость от плотности тока количества водорода, выделяющегося наряду с черным осадком (пунктирная кривая). Количество водорода дано в процентах от объема водорода, выделившегося в кулометре, включенном последовательно с электролитической ячейкой.

С ростом плотности тока количество выделяющегося водорода вначале резко возрастает, достигает максимума и затем постепенно снижается. Наличие максимума на кривой свидетельствует о возникновении торможений в процессе разряда ионов металла. Обращает на себя внимание совпадение этого максимума со скачкообразным возрастанием потенциала катода и началом образования черных осадков.

При значительных вариациях состава электролита и условий электролиза характерные особенности поляризационной кривой сохраняются. Наблюдается лишь смещение отдельных ее участков. Это позволяет установить влияние различных факторов на процесс образования «черного никеля».

Усиление перемешивания электролита отодвигает область образования черных осадков в сторону больших плотностей тока. Вес осадков падает. Наблюдаемый эффект можно связать с выносом продуктов вторичных реакций из прикатодного слоя раствора.

На рис. 2 показаны поляризационные кривые, относящиеся к электролизу растворов с различным содержанием сульфата цинка при неизменном содержании других ингредиентов. Легко видеть, что увеличение содержания сульфата цинка приводит к повышению поляризации катода и к смещению участка  $\epsilon - \zeta$  на кривой в область меньших плотностей тока. Характерно также, что область  $\zeta - \delta$ , соответствующая образованию черных осадков, существенно сокращается. Если концентрация цинковой соли низка или она совсем исключена из состава электролита, то на поляризационной кривой область образования черных осадков отсутствует (кривая 1). Это указывает, что возникающее в области  $\epsilon - \zeta$  торможение в разряде ионов металлов, о котором говорилось ранее, связано с наличием в растворе цинковой соли. Более подробное рассмотрение опытных данных заставляет сделать предположение, что причиной резкого скачка потенциала на поляризационной кривой является гидрат окиси цинка, отлагающийся на катоде.

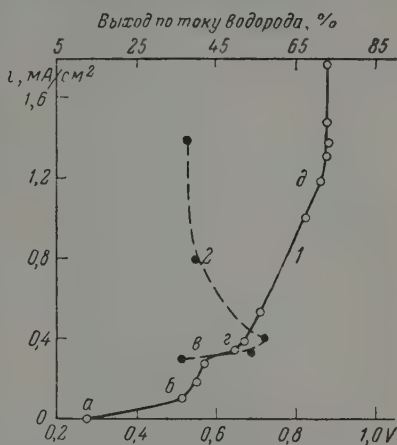


Рис. 1. 1 — поляризация катода при осаждении «черного никеля», 2 — выход по току водорода



Роданистая соль, являющаяся источником серы при образовании сульфидов, напротив, понижает поляризацию катода. На рис. 3 сопоставлены кривые, одна из которых (кривая 1) относится к электролиту для черного никелирования, а другая (кривая 2) — к такому же раствору, но не содержащему роданистой соли. На кривой 2 имеется более значительный скачок потенциала на участке  $\epsilon - \delta$ , чем на кривой 1. Вместе с тем, на ней отсутствует прямолинейный участок  $\epsilon - \delta$  — область образования черных осадков.

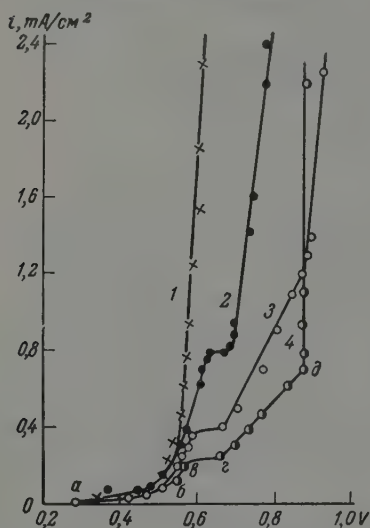


Рис. 2

Рис. 2. Влияние цинковой соли на поляризацию катода. Концентрация  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 1 — 0; 2 — 10; 3 — 25; 4 — 50 г/л

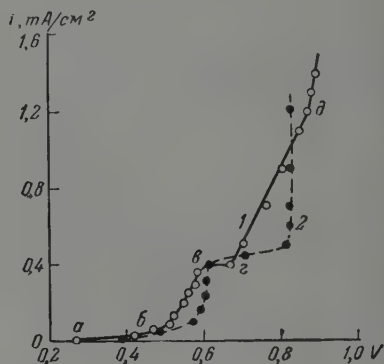


Рис. 3

Рис. 3. Влияние роданистой соли на форму поляризационной кривой. Состав растворов: 1 — 50 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 25 г/л  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 32 г/л  $\text{KCNS}$ ; 15 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 2 — 50 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 25 г/л  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 15 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Поляризационные кривые, характеризующие растворы с различным содержанием роданистого калия, приведены на рис. 4. Из их сопоставления видно, что с повышением концентрации роданида скачок потенциала перед областью образования черных осадков уменьшается, а сама эта область несколько расширяется.

Значительная роль в образовании черных осадков принадлежит аммонийной соли. Если ее исключить из состава электролита, то явления пассивирования катодной поверхности оказываются весьма резко выраженными. При сравнении кривых рис. 5 и рис. 2 видно, что уменьшение содержания аммонийной соли в растворе действует в том же направлении, что и повышение содержания цинковой соли. Можно заключить, что аммонийная соль в силу своего буферного действия и способности к образованию прочных комплексных соединений задерживает выделение на катоде пассивирующего агента — гидрата окиси цинка.

Поляризация катода зависит также от кислотности электролита. Увеличение кислотности понижает катодный потенциал на всех участках поляризационной кривой. В сильно кислых растворах, когда нет условий для выделения вторичных продуктов электролиза, форма кривой резко меняется и характерные ее черты исчезают (рис. 6). Черные осадки при этом не образуются.

Влияние никелевой соли на поляризацию катода показано на рис. 7. Оно противоположно тому влиянию, которое оказывает на ход поляри-

зационной кривой сульфат цинка. С повышением концентрации никелевой соли резкий подъем потенциала и область образования черных осадков перемещаются в сторону увеличения плотности тока. Это естественно поставить в связь с тем, что цинковая соль является прежде всего источ-

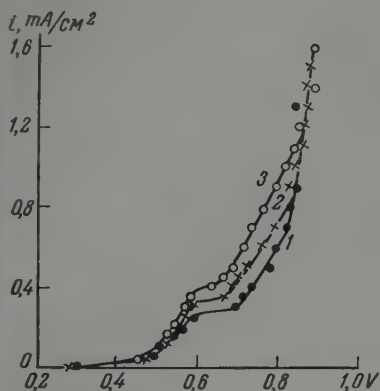


Рис. 4. Влияние роданистой соли на поляризацию катода. Концентрация KSCN: 1—5; 2—25; 3—50 г/л

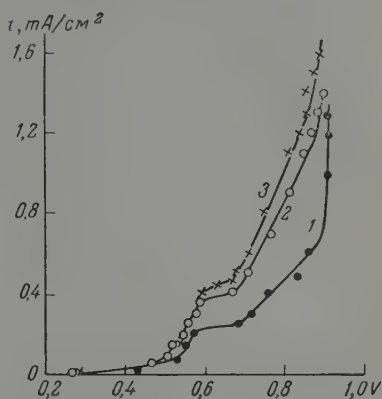


Рис. 5. Влияние аммонийной соли на поляризацию катода. Концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : 1—5; 2—15; 3—25 г/л

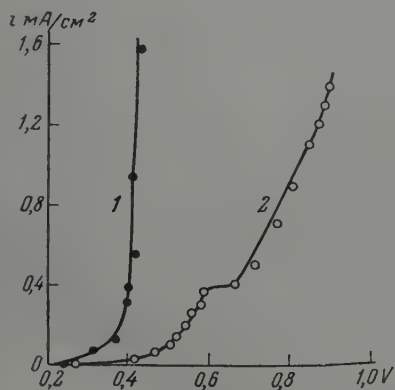


Рис. 6. Влияние кислотности электролита на образование черных осадков; 1 — pH = 2,1; 2 — pH = 5

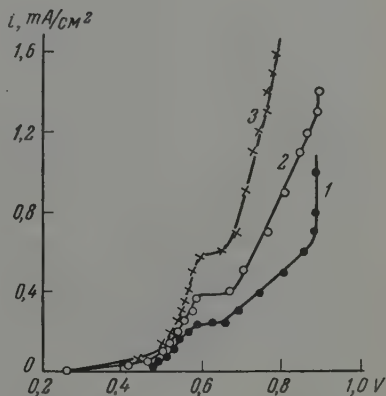


Рис. 7. Влияние никелевой соли на поляризацию катода. Концентрация  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 1—25; 2—50; 3—100 г/л

ником продуктов, пассивирующих катод, в то время как никелевая соль является источником выделения свободного металла.

Осадки, полученные из электролита основного состава, приведенного выше, были подвергнуты химическому анализу. Они получались на катоде из платиновой жести при температуре 18—20°. Анализировались как черные осадки, выделенные при высокой поляризации катода (ветвь  $\delta$  —  $\delta$ , рис. 1), так и серые, соответствующие уровню потенциала  $\delta$  —  $\epsilon$ .

Ход анализа построен в предположении, что в состав осадков могут входить свободные никель и цинк, их сульфиды и гидроокиси (или основные соли). Органическая составная часть не определялась.

Анализ кратко сводился к следующему: определялось суммарное количество свободных металлов по объему водорода, выделяющегося при растворении осадка в соляной кислоте. Для поглощения примеси сероводорода использовался раствор уксусно-кислого цинка. Чтобы узнать, какую долю свободных металлов составляет цинк, вторая порция осадка растворялась в 20%-ном растворе щелочи, и также велось наблю-

Потенциал катода, в	Содержание, %				
	Ni	Zn	Zn(OH) <sub>2</sub>	NiS	ZnS

#### Серый осадок

0,59 | 14 | 0 | 16 | 58 | 14

#### Черный осадок

0,80 | 16 | Следы | 36 | 9 | 38

дение за выделением водорода. Определение общего содержания ионов цинка в щелочном растворе позволяло сделать вывод о количестве присутствующей в «черном никеле» гидроокиси цинка. Третья проба осадка помещалась в закрытый сосуд и в присутствии определенного количества йода растворялась в соляной кислоте. Выделяющийся при растворении сульфидов никеля и цинка сероводород окислялся. Избыток йода затем оттитровывался. Долю цинка, связанную в сульфид, можно было найти отдельно при сопоставлении количеств цинка, найденных в кислотной и щелочной вытяжках. Сравнение общего содержания никеля в осадке с суммой никеля свободного и никеля, связанного в сульфид, давало сведения о присутствии в осадке гидроокиси никеля\*. Результаты анализа показаны в таблице.

Состав осадков выражен в процентах по отношению к весу вещества, высушенного до постоянного веса при температуре 75—100°.

Приведенные данные не могут претендовать на высокую точность, однако они позволяют отметить существенные отличия состава черного осадка, образующегося при высокой поляризации катода, от состава серых отложений, выделяющихся до скачка потенциала при относительно низкой поляризации. Характерно, что в неметаллической части черных осадков содержится значительное количество гидроокиси и сульфида цинка и лишь относительно малое количество сульфида никеля, тогда как в серых осадках сульфид никеля является главной составной частью.

### Обсуждение результатов

Основная особенность гальванических осадков «черного никеля» заключается в том, что они содержат относительно небольшое количество свободного металла. Неметаллическая составная часть в них преобладает. Можно предположить, что металл распределен в массе вторичных продуктов электродных реакций в виде мельчайших разобренных зерен. Так как осадок является электропроводящим, то неметаллической составной части следует приписать свойства полупроводника. Это не вызывает особых сомнений, так как главной составной частью продуктов вторичных реакций является сульфид цинка. Многие стороны процесса формирования на катоде осадка такого сложного строения еще не вполне ясны.

\* Анализ выполнен сотрудниками Ленинградского технологического института им. Ленсовета А. Д. Миллером и Р. И. Либиной, которым авторы приносят свою признательность.

Однако имеющиеся данные позволяют о некоторых из них составить определенные представления или сделать некоторые предположения.

Обращает на себя внимание окраска осадков. Темноокрашенный сульфид никеля присутствует в «черном никеле» в таких небольших количествах, что не может быть причиной его глубокой черной окраски. Даже более богатые сульфидом отложения, полученные при низкой поляризации катода, оказываются серыми, а не черными. Можно думать, что окраска черных осадков обусловлена металлическим никелем, диспергированным в неметаллической составной части. Физически она, по-видимому, аналогична почернениям фотографических слоев, содержащих диспергированное серебро в желатине. Рентгенографическое изучение «черного никеля», действительно, указывает на высокую степень дисперсности металлического никеля. Каких-либо линий никеля на рентгенограмме не было обнаружено. Размытые линии были отмечены лишь при изучении серых осадков, полученных при низкой поляризации катода. Это свидетельствует о наличии в них более крупных зерен металла.

Образование черных осадков становится возможным после быстрого подъема поляризации катода. Невысокие плотности тока, при которых наблюдается этот подъем, а также значительные его смещения вдоль оси токов при изменениях концентрации сульфата цинка, аммонийной соли и других ингредиентов электролита, указывают на то, что этот подъем потенциала не связан с достижением области предельного тока, а вызывается пассивированием катодной поверхности.

Об этом же свидетельствуют опыты с раствором относительно простого состава, содержащим только никелевую и аммонийную соли. Такие растворы в широкой области плотностей тока дают однородные светлые осадки никеля. Поляризация катода в этом случае не показывает резких скачков и меняется монотонно с увеличением плотности тока. Она резко повышается при введении в раствор нескольких граммов на литр цинковой соли уже при небольшой плотности тока. После этого уменьшается количество выделяющегося никеля и усиливается выделение водорода (см. [10]). Рост поляризации можно поставить в связь с образованием на поверхности катода пассивирующего слоя гидратированной окиси цинка.

При электролизе растворов более сложного состава, дающих осадки «черного никеля», уже при относительно низкой поляризации катода образуются сульфид никеля и некоторые другие продукты. Однако и в этом случае не остается сомнений, что наступающий резкий подъем потенциала на поляризационной кривой также вызывается пассивированием катода гидратированной окисью цинка. Влияние цинковой и аммонийной солей на форму поляризационной кривой подтверждает это.

Если из раствора исключена роданистая соль, то скачок потенциала оказывается весьма значительным. При введении роданида после скачка потенциала образуются черные осадки, содержащие металлический никель и значительные количества сульфида цинка. Возможно, что при резком подъеме поляризации катода усиливается разложение роданида, что и приводит к обогащению осадка сульфидом цинка. Конечно, в связи с продолжающимся разрядом ионов водорода на катоде вместе с сульфидом осаждается и гидрат окиси. Смесь их, по-видимому, обладает полупроводниковыми свойствами. По мере продвижения по прямолинейному участку поляризационной кривой в сторону возрастающей поляризации катода количественные соотношения между сульфидом и гидроокисью цинка изменяются. Следует ожидать, что содержание сульфида будет уменьшаться при постепенном увеличении содержания гидратированной окиси.

Рассмотрение опытных данных позволяет сделать заключение, что важной функцией сульфида цинка является ослабление торможений при разряде ионов никеля, вызываемых гидроокисью цинка. Такое влияние

можно объяснить более высокой проводимостью сульфида по сравнению с гидратом окиси.

Особенности строения осадков «черного никеля» заставляют предполагать, что при их образовании в каждой точке катодной поверхности непрерывно чередуются процессы зарождения и развития кристаллов металлического никеля и отложения на них токопроводящих вторичных продуктов электролиза.

Подобные же условия могут реализоваться при осаждении других металлов совместно с продуктами вторичных реакций. К ним следует отнести осадки «черного хрома», представляющие собою смесь хрома с его окислами [11], некоторые губки и черни, также обогащенные вторичными продуктами.

### Выводы

1. Осадки «черного никеля» получаются в результате совместного осаждения металлического никеля и вторичных продуктов электродных реакций — гидратированной окиси цинка и сульфидов цинка и никеля. В количественном отношении в осадке преобладают продукты вторичных реакций.

2. Металлический никель присутствует в осадке в диспергированном состоянии в виде мельчайших разобщенных зерен, распределенных в массе вторичных продуктов, которые представляют собой токопроводящие (полупроводниковые) вещества. Глубокую черную окраску «черного никеля» следует связывать, по-видимому, не с наличием в нем темноокрашенных соединений, а с указанной особенностью его строения.

3. Образование черных осадков оказывается возможным при достижении на поляризационной кривой значительного скачка потенциала, свидетельствующего о возникающих торможениях при разряде ионов металла. Об этом же свидетельствует максимум на кривой выхода по току водорода (рис. 1).

4. Большую роль при образовании черного осадка играют гидрат окиси цинка, выделяющийся на зернах металла и тормозящий их развитие, и соосаждающийся сульфид цинка, повышающий проводимость пассивирующего слоя.

5. По всей вероятности, процессы, происходящие на катоде при образовании черных осадков, носят периодический характер. Зарождение и развитие кристаллов никеля чередуются с отложением вторичных продуктов электродных реакций.

Поступила  
27. VII. 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. P f a n h a u s e r, Galvanotechnik, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1941, 554.
2. J. G. P o o r, Metal Finishing, 21<sup>st</sup> annual Guidebook Directory, Finishing Publ Inc., N. Y., 1953, 328.
3. А. Г. С а м а р ц е в, Н. В. А н д р е е в а, Н. Н. К р и в о ш е е в а. Черное никелирование, информационно-технический листок № 106 (679), ЛДНТП. Л., 1954.
4. Н. В. А н д р е е в а. Оптико-механическая промышленность, № 3, 65, 1957.
5. K. W e t s c h, Über galvanostegische Schwarzbadniederschläge und das kathodische Verhalten von Rhodansalzen, Dissertation, Königl. Universitätsdruckerei. Würzburg, 1910.
6. U. S. B u r. Stand. Techn. Pap., № 100.
7. G. B. H o g a b o o m, T. F. S l a t t e r y, L. B. H a m, Technol. Pap. Bur. Stand., № 190, 1921.
8. J. G. P o o r, Metal Finishing, 694, 769, 1943.
9. Н. П. Ф е д о т ь е в, П. М. В я ч е с л а в о в, Н. П. Г н у с и н. Ж. прикл. химии. 25, 322, 1952.
10. S. G l a s s t o n e. J. Chem. Soc., 641, 1927.
11. K. A r n d t, H. E n d r a ß. Z. Metallkunde, 30, 21, 1938.



INVESTIGATION OF THE PROCESS OF FORMATION OF «BLACK NICKEL»  
DEPOSITS*A. G. Samartsev and N. V. Andreeva (Leningrad)*

## S u m m a r y

The polarization curve method has been applied in a study of the process of formation of «black nickel» deposits. The chemical composition of the deposits has been elucidated. It has been shown that «black nickel» is a complex formation in which a relatively small amount of nickel is scattered in the body of secondary electrolysis products deposited on the cathode together with the metal. The major secondary products are zinc hydroxide and sulfide, thin layers of which should be electroconductive. It has been proposed that the black color of the deposits is due not to the presence of dark colored compounds but to the structural particularities of the deposits.

---

## О МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ГИДРИДНОЙ ФАЗЕ В СИСТЕМЕ НИОБИЙ — ВОДОРОД

Г. В. Самсонов и М. М. Антонова

Данные по системе ниобий — водород приведены в [1-4]. Установлено, что в системе Nb — H три фазы.

Фаза  $\alpha$ -твердого раствора водорода в ниобии с предельным составом, соответствующим формуле  $NbH_{0.1}$ , имеет объемноцентрированную кубическую решетку, период которой возрастает в пределах области гомогенности твердого раствора от 3,295 до 3,307 кХ.

Фаза, условно называемая  $\beta$ -фазой или моногидридом ниобия, гомогенна в области составов от  $NbH_{0.7}$  до  $NbH_{1.0}$  и имеет ромбическую решетку с параметрами для  $NbH_{0.9}$   $a = 4,83$ ;  $b = 4,89$ ;  $c = 3,44$  кХ (эта решетка может быть представлена как псевдокубическая с ромбическим искажением и параметром при указанном составе  $a = 3,44$  кХ).

Фаза дигидрида  $NbH_2$ , имеющая кубическую гранецентрированную решетку с параметром  $a = 4,54$  кХ, в отличие от первых двух, может быть получена не гидрированием ниобия, а только действием плавиковой кислоты на ниобий или  $\beta$ -фазу.

В настоящей работе было повторено исследование гидрирования порошка ниобия водородом с химическим и рентгеновским анализом образующихся при этом фаз.

### Экспериментальная часть

Порошок ниобия с содержанием 99,8% Nb (остальное — тантал) помещался в кварцевую лодочку 1 (рис. 1), установленную в кварцевый реактор 2, состоящий из двух кварцевых трубок, впаинных одна в другую, так что водород может пропускаться одновременно во внутреннюю трубку, образующую реакционное пространство, и во внешнюю — для предотвращения проникновения кислорода и азота воздуха в зону реакции. При этом водород подается сначала во внутреннюю трубку, выходит в междутрубное пространство, омывает внутреннюю трубку, выходит из нее через отросток 3

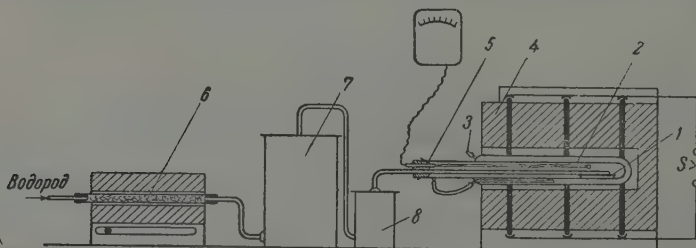


Рис. 1. Установка для гидрирования ниобия

где поджигается. Реактор установлен в печь сопротивления 4, снабженную силовыми нагревателями. Температура измерялась термопарой 5, вставленной в реакционную трубку, а регулировалась электронным потенциометром ЭПД-52. Водород, подаваемый в реакционную трубку, очищался от кислорода пропусканием через печь с медной стружкой 6, а также от влаги пропусканием через колонку 7 с силикагелем и колонку 8 с фосфорным ангидридом.

Химический анализ полученных продуктов производился аналогично анализам гидридов титана и циркония по методикам, приведенным в работе [5].

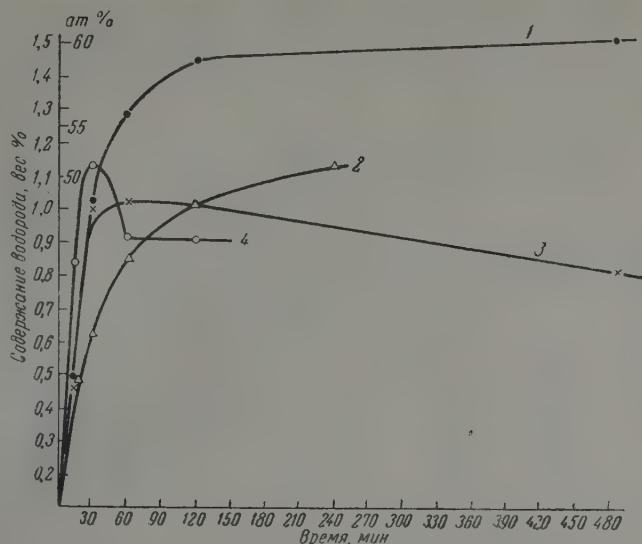


Рис. 2. Изотермы гидрирования порошка ниобия: 1—600°, 2—700°, 3—800°, 4—900°

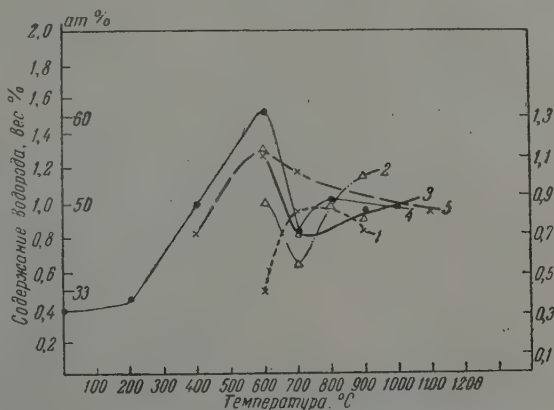


Рис. 3. Зависимость степени гидрирования ниобия от времени при различных температурах: 1—15, 2—30, 3—60, 4—120, 5—240 (мин).

Температура гидрирования изменялась от комнатной до 1100°, с интервалом в 100°, время гидрирования при каждой температуре принималось в 15, 30, 60, 120 и 240 мин.

Полученные данные представлены на рис. 2 и 3, а результаты рентгеновского анализа некоторых из полученных препаратов — на рис. 4. Как показывают графики температурной и временной зависимости поглощения водорода ниобием, максимум степени поглощения смещается с повышением температуры в сторону меньших выдержек, причем наибольшее содержание водорода, равное ~60 ат.%, достигается за 2—4 часа гидрирования при 600°. Ход изотерм гидрирования при 600 и 700°

типичен для процессов насыщения, причем, согласно данным рентгеновского исследования, при этом образуется  $\beta$ -гидрид ниобия. При  $800^\circ$ , начиная со 120-минутной выдержки, начинается потеря водорода; аналогичное явление имеет место при  $900^\circ$ , уже начиная с 60-минутной выдержки.

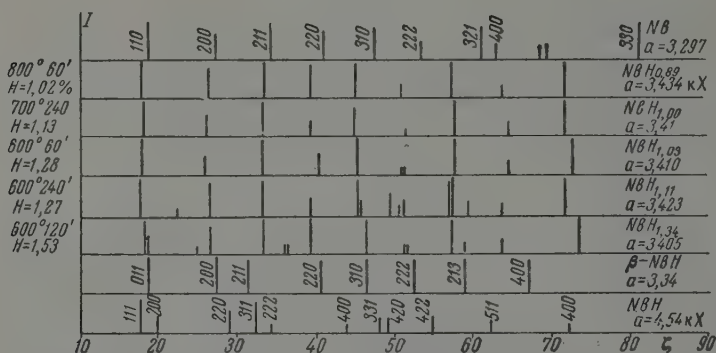


Рис. 4. Штрихдиаграмма рентгенограмм препаратов гидрированного ниобия

Полученные результаты расходятся с данными Брауэра [2—4] по верхней границе области гомогенности  $\beta$ -фазы: вместо  $NbH_{1,0}$  получается состав, выражаемый формулой  $NbH_{1,34}$ . При этом с увеличением содержания водорода в  $\beta$ -фазе параметр решетки  $a$  уменьшается от 3,434 при  $NbH_{0,9}$  (что практически совпадает с параметром для этого состава, сообщенным Брауэром и равным  $a = 3,44$  кХ) до 3,405 кХ для состава  $NbH_{1,34}$  (рис. 5). Так как с повышением времени выдержки или температуры гидрид с аномально высоким содержанием водорода переходит в фазу, близкую по составу к  $NbH_{1,0}$  с одновременным ростом периода решетки, то, очевидно, такой гидрид является метастабильной фазой, представляющей ниобий, не все ячейки которого центрированы атомами водорода. Иначе говоря, при гидрировании в указанных условиях часть

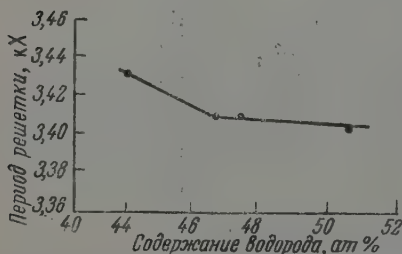


Рис. 5. Зависимость периода решетки гидрированного ниобия от содержания водорода

гидрид представляет неупорядоченную фазу. По мере нагрева и увеличения времени нагрева происходит перестройка решетки с упорядочиванием положений атомов водорода, занимающих центры объемов ячеек с соответственным ромбическим их искажением и ростом периода решетки при одновременном удалении избыточных атомов водорода. Стабилизированная фаза отвечает предельному составу  $NbH_{1,0}$  с параметром решетки порядка 3,42 кХ. Следует отметить, что отнесение аномально высокого содержания водорода за счет образования дигирида исключено, так как рентгеновский анализ не обнаружил ни в одном случае наличия линий фазы  $NbH_2$ , не говоря уже о том, что по данным Брауэра образование последней в принятых нами условиях исключается.

В связи с изложенным для приготовления стабильной (равновесной)  $\beta$ -фазы NbH целесообразно использование гидрирования порошка ниобия в продолжение 4—6 час. при 700—800° или 1—2 час. при 900°.

При этих условиях образуется  $\beta$ -фаза с содержанием водорода, близким к верхнему пределу, т. е. NbH<sub>1.0</sub>.

Расчет энергии активации при диффузии водорода в ниобий с образованием  $\beta$ -фазы дает значение около 3400 кал/моль. Относительно малая величина энергии активации свидетельствует о легкости заполнения электронами водорода 4d-полосы ниобия с образованием гибридных электронных состояний. Замечательно, что энергия активации реактивной диффузии водорода в ниобий меньше, чем при диффузии в ниобий кремния, бора, углерода и азота [6] (см. таблицу).

Проводившееся нами ранее [6, 7] сравнение величины энергии активации с работой отрыва 1-го электрона диффундирующего металлоида

Диффундирующий элемент	Работа отрыва 1-го электрона, eV	Энергия активации, кал/моль
H	13,54	3400
Si	8,44	11720
B	8,28	14130
C	11,24	18900
N	14,51	25400

в данном случае не оправдывается, что следует отнести за счет отсутствия взаимодействия между атомами водорода в гидридах, обуславливающего расход части электронов на взаимные связи и затрудняющего их передачу на связь с металлом, как это имеет место в боридах, карбидах, силицидах и отчасти в нитридах. Кроме того, играет роль весьма малый атомный радиус водорода, что облегчает его диффузию в металлическую решетку.

### Выводы

1. Проведено исследование кинетических закономерностей гидрирования порошка ниобия и показана склонность к образованию при 600° неупорядоченных сплавов ниобия с водородом, имеющих кристаллическую решетку моногидрида ниобия с уменьшенным параметром за счет центрирования не всех центров ячеек ниобия атомами водорода.

2. Установлены условия образования фазы NbH, состоящие в гидрировании порошка ниобия при 700—800° в продолжение 4—6 час., либо при 900° — в продолжение 1—2 час., и показано, что период решетки моногидрида ниобия предельного состава NbH<sub>1.0</sub> составляет 3,42 кХ.

3. Определена энергия активации при диффузионном образовании моногидрида, равная 3400 кал/моль, и проведено обсуждение этого значения в сопоставлении с энергиями активации при диффузионном образовании силицидов, боридов, карбидов и нитридов ниобия.

Институт металлокерамики  
и специальных сплавов АН УССР

Поступила  
27.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский, Твердые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, М., 1957.
2. W. Albrecht, M. Mallet, W. Goode, J. Electrochem. Soc., 109, № 4, 1958.
3. G. Brauer, R. Hermann, Z. anorgan. Chem., 247, 11, 1953.
4. G. Brauer, H. Müller, Angew. Chemie, 70, 53, 1958.
5. Сб. «Методы анализа основных материалов, применяемых в электровакуумной промышленности», ч. 1, 1959, стр. 85.
6. Г. В. Самсонов, В. П. Латышева, Физ. металлов и металловедение, 2, 303, 1956.
7. Г. В. Самсонов, Л. А. Солонникова, Физ. металлов и металловедение, 5, 565, 1957.



## METASTABLE HYDRIDE PHASE IN THE SYSTEM NIOBIUM - HYDROGEN

*G. V. Samsonov and M. M. Antonova (Kiev)*

## Summary

A metastable hydride phase has been shown to form on hydrogenating niobium powder at 600°. It has the structure of the  $\beta$ -niobium hydride (monohydride  $\text{NbH}_{1.0}$ ) type with a period decreasing with increasing hydrogen content up to the composition corresponding to the formula  $\text{NbH}_{1.34}$ . It is assumed that the phase is metallic niobium, of which not all centers of the cubic lattice are filled with hydrogen, i. e. the random phase of the  $\beta$ -hydride.

The basic kinetic parameters of the hydrogenation of niobium have been established; in particular, the activation energy of the diffusional formation of the monohydride has been determined, equal to 3400 kal/mole, and a more accurate value has been obtained for the period of the pseudocubic lattice, equal to 3.42 kX.

---

## К ВОПРОСУ О ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И ЗАМОРОЖЕННЫХ РАДИКАЛАХ

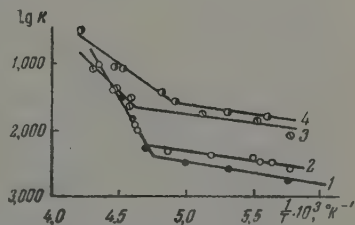
### III. КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСНО-РАДИКАЛЬНОГО КОНДЕНСАТА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ИЗ ДИССОЦИИРОВАННЫХ ПАРОВ ВОДЫ

*И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Н. И. Кобозев  
и Е. И. Макарова*

Изучению синтеза и свойств перекисно-радикального конденсата\* посвящено довольно значительное число работ [1—5]. Однако кинетика разложения этих систем при нагревании с выделением кислорода исследована пока недостаточно.

Как известно, перекисно-радикальный конденсат начинает разлагаться еще в твердой фазе, при  $-115$  —  $-110^\circ$ , но наибольшей интенсивности процесс достигает после плавления системы. Охара [6] установил, что разложение конденсата в жидкой фазе представляет собою гомогенную реакцию первого порядка. Приняв далее, что распад в твердой фазе также происходит по первому порядку, автор сделал попытку определить энергию активации процесса из зависимости давление выделяющегося кислорода — время, полученной при медленном равномерном нагревании конденсата. Найденная им зависимость  $\lg k - 1/T$  представляет собой две прямые с точкой пересечения при  $-61^\circ$ , соответствующей плавлению конденсата, и показывает, что разложение является сложным процессом, состоящим, по крайней мере, из двух стадий с различными температурными коэффициентами (см. рис. 1, прямые 1). Энергия активации реакции, преобладающей до плавления конденсата, оказалась равной 1,5 ккал. а реакции в жидкой фазе — 17,0 ккал.

Рис. 1. Зависимость  $\lg k - 1/T$  для реакции разложения перекисно-радикального конденсата по данным различных авторов: 1 — Охара [6]; 2 — авторы; 3 — Некрасов, Кобозев, Еремин [7]; 4 — авторы



Л. Н. Некрасов, Н. И. Кобозев и Е. Н. Еремин [7] исследовали кинетику разложения перекисно-радикального конденсата методом постоянных температур в достаточно широком их интервале ( $-95$  —  $-25^\circ$ ). Было подтверждено, что разложение конденсата, образующегося из диссоциированных паров воды, также протекает в две стадии. Зависимость  $\lg k - 1/T$  по-прежнему имела вид двух прямых с точкой пересечения в области плавления системы ( $-70^\circ$ ) (см. рис. 1, прямые 3). Значения констант скорости рассчитывались авторами из кинетических кривых по уравнению первого порядка.

\* Так мы будем называть продукты, образующиеся при вымораживании диссоциированных в электрическом разряде паров воды или перекиси водорода, а также при низкотемпературном взаимодействии атомарного водорода с кислородом или жидким озоном.

В этом случае энергия активации процесса разложения, идущего ниже  $-70^\circ$ , оказалась равной 1,4 ккал (практически совпадает с данными Охара), а выше этой температуры равна 8,0 ккал, т. е. почти в два раза меньше, чем значение, найденное Охара.

Наконец, Джонс и Уинклер [8] указывали, что, согласно их наблюдениям, выше  $-120^\circ$  скорость выделения кислорода из конденсата вначале возрастала с повышением температуры, а затем оставалась практически постоянной до конца разложения.

Краткий обзор результатов исследований по разложению перекисно-радикального конденсата показывает, что имеющиеся данные хотя и во многом сходны, но в значительной части противоречивы и несомненно требуют дальнейшей проверки.

Интерес к рассматриваемому вопросу возрос также потому, что в последние годы было опубликовано несколько работ по определению величин тепловых эффектов, сопровождающих разложение конденсата [9—12]. Точные кинетические данные были бы ценным дополнением к результатам этих термохимических исследований и способствовали бы установлению природы конденсата, получающегося из диссоциированных паров воды.

### Экспериментальная часть

Перекисно-радикальный конденсат синтезировался в установке, описанной ранее [5, 11]. Пары воды поступали в разрядную трубку со скоростью 1,4 г/час, при давлении 0,5 мм рт. ст. Сила разрядного тока во всех опытах равнялась 0,2 А, а напряжение — 1000—1200 В. Приемная ловушка охлаждалась жидким азотом. Исходные количества конденсата во всех случаях равнялись 0,7—0,8 г. Предварительные опыты показали, что состав конденсатов от опыта к опыту практически не изменялся: молярное отношение выделяющегося кислорода к остающейся перекиси водорода всегда составляло 0,15, а концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в конечном растворе — 50 вес. %.

Разложение конденсата производилось в той же установке, объем которой (2 л) был определен заранее. Термостатирование приемной ловушки, содержащей конденсат, осуществлялось при помощи сосуда Дюара с предварительно охлажденным эфиром. Изменение температуры хладоносителя при медленном нагревании (0,5 град/мин) определялось медь-константановой термопарой, а давление выделяющегося кислорода — дифференциальным масляным манометром.

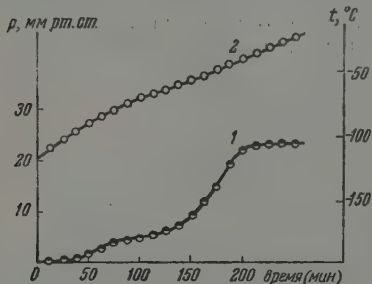


Рис. 2. Кинетика выделения  $\text{O}_2$  (кривая 1) при медленном нагревании перекисно-радикального конденсата (кривая 2 — изменение температуры со временем)

Полученные результаты. Результаты одного из опытов по разложению конденсата при медленном нагревании представлены на рис. 2, где кривая 2 показывает изменение температуры эфирной бани, а кривая 1 — изменение давления выделяющегося кислорода со временем. Кривая газовыделения имеет сложный ступенчатый характер, позволяющий в основном различить две отдельные стадии разложения. Первое заметное выделение кислорода наблюдается в интервале температур от  $-95$  до  $-70^\circ$ , причем здесь выделяется около 17% от общего количества кислорода. При  $-70^\circ$  начинается плавление конденсата, которое полностью заканчивается к  $-60^\circ$ . В этом температурном промежутке, а также при дальнейшем нагревании происходит второе наиболее интенсивное разложение, при котором выделяется основная масса кислорода. Разложение полностью прекращается при  $-40$  —  $-30^\circ$ .

Следует обратить внимание, что от  $-110^\circ$  и до  $-100^\circ$  на кривой газовыделения имеется едва заметная ступенька, также свидетельствующая о наличии до первой стадии слабого процесса разложения. В указанном

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3, ^\circ\text{K}^{-1}$	$k, \text{мин.}^{-1}$	$\lg k$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3, ^\circ\text{K}^{-1}$	$k, \text{мин.}^{-1}$	$\lg k$
Метод равномерного нагревания				Метод постоянных температур			
-100	5,78	0,00268	-2,572	-100	5,78	0,0088	-2,056
-96	5,65	0,00337	-2,472	-92	5,53	0,0152	-1,818
-93	5,56	0,00330	-2,482	-78	5,13	0,0184	-1,735
-91,5	5,50	0,00359	-2,445	-55	4,58	0,0291	-1,536
-80	5,19	0,00390	-2,408	-54	4,57	0,0231	-1,636
-67	4,86	0,00470	-2,328	-50	4,45	0,0385	-1,414
-57	4,64	0,00950	-2,022	-41	4,31	0,0831	-1,080
-56	4,61	0,0117	-1,932				
-48	4,45	0,0400	-1,398				
-43	4,35	0,0948	-1,024				

интервале температур выделяется около 3% от общего количества кислорода. Это газовыделение сопровождается исчезновением желтоватой окраски и изменением структуры конденсата — из прозрачного он превращается в белый непрозрачный и частично оплавляється.

Для определения порядка реакции разложения был проведен анализ кинетических кривых, полученных в изотермических условиях (в том числе и способом, предложенным Флином [13]). Результаты такого анализа показали, что в интервале  $-95$  —  $-40^\circ$  реакция подчиняется уравнению первого порядка\*.

Константы скоростей и энергия активации процесса разложения перекисно-радикального конденсата определялись как из кинетических кривых, полученных при постоянной температуре, так и по методу, которым пользовался Охара (см. таблицу). Найденные зависимости  $\lg k - 1/T$  представлены на рис. 1, где прямые 4 получены по первому, а прямые 2 — по второму методам разложения.

В обоих случаях результаты близки к аналогичным данным предшествующих исследователей. Точка пересечения прямых отвечает температуре  $-60$  —  $-57^\circ$ . Энергии активации процесса разложения в твердой фазе оказались соответственно равными 1,2 и 1,1 ккал, а в жидкой фазе — 9,0 и 16,0 ккал.

### Обсуждение результатов

Таким образом, наши опыты показали, что, действительно, разложение перекисно-радикального конденсата в основном происходит в две стадии с различными температурными коэффициентами и различными энергиями активации.

Однако сопоставление всех имеющихся кинетических данных показывает, что метод Охара непрерывного и медленного нагревания конденсата даст почти вдвое большие значения энергии активации по сравнению с обычным методом определения этой величины. Расхождение, незаметное для первой стадии разложения, становится существенным для разложения в жидкой фазе. Причина расхождения, по-видимому, связана со следующим обстоятельством: при медленном нагревании скорость разложения конденсата, определяемая по наклону касательной к кривой газовыделения в данной точке, меняется со временем не только за счет «выгорания» разлагающегося вещества, но и благодаря изменению температуры разложения. Другими словами, кривая газовыделения при медленном нагревании как бы пересекает семейство изотермических кинетических кривых, как это показано на рис. 3, где пунктирными линиями нанесены кинетические кривые для различных температур, а сплошной линией — кривая газовыделения при медленном нагревании.

\* Данные, относящиеся к разложению при  $-110$  —  $-100^\circ$ , не анализировались.

Из рис. 3 следует, что наклон касательной в данной точке в первом случае (касательная *aa'*) всегда меньше, чем во втором случае (касательная *bb'*). Таким образом, константы скорости, рассчитанные по методу Охара, должны быть всегда больше, чем константы скорости, вычисленные из кинетических кривых, что непосредственно приводит к завышенным значениям энергии активации. На первой стадии разложения, где энергии активации малы, это не вызывает больших расхождений. Однако при разложении в жидкой фазе, в условиях более сильной зависимости от температуры, разница становится заметной.

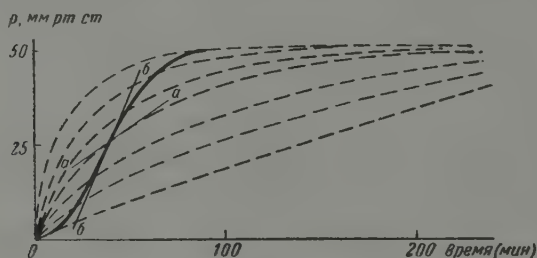
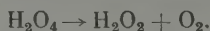


Рис. 3. Схематическое изображение кинетических кривых разложения перекисно-радикального конденсата при различных температурах (пунктирные кривые) и кинетической кривой для случая разложения при медленном повышении температуры (сплошная кривая)

Следовательно, в силу приведенных выше рассуждений наиболее правильными значениями энергии активации процесса разложения в жидкой фазе нужно считать не 16,0—18,0, а 8,0—9,0 ккал.

Полученные данные наиболее полно объясняются присутствием в конденсате соединения  $\text{H}_2\text{O}_4$  — высшей перекиси водорода, устойчивой лишь при низкой температуре и разлагающейся при нагревании по уравнению

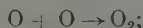


Отсюда ясно, что если принять во внимание значительные величины энергии активации процесса разложения в жидкой фазе, то следует явная несостоятельность адсорбционных представлений, выдвигавшихся рядом авторов [9, 14], согласно которым выделение кислорода представляет просто десорбцию этого газа, захваченного в процессе образования конденсата.

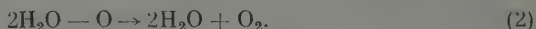
Также следует отвергнуть гипотезу Гейба и Гартека [1] о том, что в состав перекисно-радикального конденсата входит тригональный изомер перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O} - \text{O}$ . В самом деле, соединение  $\text{H}_2\text{O} - \text{O}$  при нагревании должно распадаться по схеме



■



или суммарно



Если предположить, что реакция (2) сопровождается экзотермическим эффектом в 39,0 ккал/моль  $\text{O}_2$ , как было найдено на опыте [12], то можно рассчитать теплоту образования изомера  $\text{H}_2\text{O} - \text{O}$  из элементов ( $\Delta H = -48,5$  ккал/моль) и тепловой эффект реакции (1), который равен  $\Delta H = 37,0$  ккал/моль, т. е. реакция (1) эндотермична. Отсюда следует,



что энергия активации процесса разложения соединения  $\text{H}_2\text{O} - \text{O}$  по схеме (1) должна быть не меньше 37,0 ккал, что более чем в четыре раза превышает экспериментально найденное значение этой величины (8,0—9,0 ккал).

Более трудно объяснить многостадийность процесса разложения, наблюдающуюся на опыте. Допущение Л. И. Некрасова, Н. И. Кобозева и Е. Н. Еремина [7] о том, что на первой стадии рекомбинируют радикалы  $\text{HO}_2$ , пока не согласуется с более поздними работами [16, 17], в которых методом электронного парамагнитного резонанса было показано, что концентрация этих радикалов в конденсате очень мала (порядка нескольких десятых процента) и что, следовательно, радикалы  $\text{HO}_2$  не могут быть ответственны за выделение всего кислорода до плавления конденсата\*.

Сделанное нами предположение [18], что за разложение в твердой фазе также ответственна высшая перекись, но находящаяся в возбужденном состоянии, требует дальнейшего экспериментального изучения.

Таким образом, по нашему мнению, в настоящее время наиболее правильной следует считать давно высказанную мысль Охара [6] о том, что двухстадийность процесса разложения перекисно-радикального конденсата может быть объяснена распадом соединения  $\text{H}_2\text{O}_4$ , происходящего в твердой и жидкой фазах, но по различным механизмам.

### Выводы

1 Проведенные исследования позволили подтвердить, что разложение перекисно-радикального конденсата в основном протекает в две стадии: 1) до плавления конденсата, при температурах  $-95 - -70^\circ$  и 2) после плавления, при температурах  $-60 - -30^\circ$ .

2. Каждой стадии разложения соответствует определенная энергия активации. Анализ кинетических данных показал, что энергия активации первой стадии разложения равна 1,2—1,4 ккал, а второй стадии — 8,0—9,0 ккал.

3. Полученные результаты подтверждают предположение о присутствии в конденсате соединения  $\text{H}_2\text{O}_4$  — высшей перекиси водорода.

Московский государственный  
университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила  
28.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. N. Geib, P. Harteck, Ber., 65, 1550, 1932.
2. E. Ohara, J. Chem. Soc. Japan, 60, 1170, 1939.
3. J. D. McKinley, D. Garvin, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5802, 1955.
4. Н. И. Кобозев, Л. И. Некрасов, Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 30, 2580, 1956.
5. Н. И. Кобозев, И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Е. И. Макарова, Ж. физ. химии, 31, 1843, 1957.
6. E. Ohara, J. Chem. Soc. Japan, 61, 569, 1940.
7. Л. И. Некрасов, Дис. МГУ, 1951.
8. R. A. Jones, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., 29, 1010, 1951.
9. M. A. P. Hogg, J. E. Spice, J. Chem. Soc., Sept., 3971, 1957.
10. J. A. Gormley, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1862, 1957.
11. Л. А. Резницкий, К. Г. Хомяков, Л. И. Некрасов, И. И. Скороходов, Ж. физ. химии, 32, 87, 1958.
12. И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Л. А. Резницкий, К. Г. Хомяков, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 33, 2090, 1959.
13. J. H. Flin, J. Phys. Chem., 60, 1332, 1956.

\* Однако это допущение об участии в разложении перекисно-радикального конденсата радикалов  $\text{HO}_2$  может оказаться справедливым, если дальнейшими исследованиями удастся подтвердить наличие отдельного процесса газовыделения при температурах  $-110 - -100^\circ$ .

14. E. J. B. Willey, Trans. Faraday Soc., 30, 132, 1934.
15. R. L. Livingston, J. A. Gormley, H. Zeldes, J. Chem. Phys., 24, 483, 1956.
16. А. И. Горбанев, С. Д. Кайтмазов, А. М. Прохоров, А. Б. Циципер, Ж. физ. химии, 31, 515, 1957.
17. И. И. Скороходов, Дис. МГУ, 1959.

---

## THE HIGHER PEROXIDE OF HYDROGEN AND FROZEN RADICALS.

### III. KINETICS OF DECOMPOSITION OF THE PEROXIDE — RADICAL CONDENSATE FORMED FROM DISSOCIATED WATER VAPOR

*I. I. Skorokhodov, L. I. Nekrasov, N. I. Kobozev and E. I. Makarova*  
(Moscow)

#### Summary

The investigation has confirmed that the course of peroxide-radical condensate decomposition proceeds mainly in two stages. The first stage occurs before melting of the condensate at  $-95$ — $-70^{\circ}$  and the second stage after melting, at  $-60$ — $-30^{\circ}$ . Each stage takes place with a different activation energy. From the kinetic data it was found that the activation energy of the first stage is 1.2—1.4 kcal and of the second stage 8.0—9.0 kcal. The results confirm the assumption of the presence of the higher hydrogen peroxide  $H_2O_4$  in the condensate.

---

## МАГНЕТОХИМИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

## VI. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ-КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

*И. В. Крылова и Н. И. Кобозев*

Магнитные методы исследования находят все большее применение в катализе. Особенно интересно изучение магнитной восприимчивости для установления структуры катализаторов и, в частности, выяснения вопроса о природе активных центров.

Изучению магнитных свойств нанесенных металлических катализаторов посвящены работы Н. И. Кобозева с сотрудниками [1]. Так, Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович и А. Н. Мальцев показали, что в области разведенных слоев некоторые металлы обнаруживают повышенный парамагнетизм; обычно ферромагнитное в кристаллическом состоянии железо в разведенных слоях оказывается парамагнитным, парамагнитным оказывается и диамагнитное серебро. Таким образом, работами Н. И. Кобозева с сотрудниками показано, что разведенные адсорбционные слои есть область парамагнетизации и атомизации металлов. Поскольку в исследованных случаях максимумы парамагнетизма, характерные для атомарного состояния исследованных металлов, совпадали с максимальной каталитической активностью этих катализаторов, было сделано заключение об активности именно атомарной формы металла.

Подобное исследование для окисных катализаторов провел Селвуд [2]. Объектами исследования были окислы металлов переходной группы ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и другие), нанесенные на различные адсорбенты. Селвуд получил кривые, характеризующиеся в большинстве случаев значительным ростом восприимчивости при относительно низкой концентрации. Во многих случаях восприимчивость быстро росла в некоторой критической точке  $l$ . Для некоторых катализаторов была обнаружена тесная связь между магнитной восприимчивостью и каталитической активностью (например для  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

В работе [3] нами изучались каталитические и люминесцентные свойства катализаторов — кристаллофосфоров из окиси цинка, нанесенной на силикагель ( $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ ) при разных степенях заполнения, и сернистого цинка, активированного разными количествами меди ( $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$ ). Согласно нашим данным, при распаде метанола активными центрами в катализаторах — люминофорах  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$  являются сверхстехиометрические атомы (или ионы) цинка или атомы (ионы) примесной меди.

В настоящей работе были исследованы магнитные свойства этих каталитических систем. Поскольку магнитные свойства люминофоров в настоящее время изучены мало, полученные данные представляют интерес и для проблемы строения центров люминесценции.

## Экспериментальная часть

Объектами исследования служили катализаторы  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  с различным содержанием нанесенной окиси цинка (степень заполнения  $\alpha$  менялась в широких пределах от 0,0002 до 0,1 молекул на молекулу носителя) и сернистый цинк, активированный медью с концентрациями меди порядка  $10^{-6}$  —  $10^{-2}$  г Cu на 1 г  $\text{ZnS}$ .

Катализаторы  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  получали пропиткой. Измельченный порошок силикагеля помещали в раствор с определенным количеством азотнокислого цинка; после 24-

часового стояния раствор вместе с силикагелем упаривался, катализатор высушивался и прокаливался в течение трех часов при  $400^\circ$  (до полного разложения нитрата цинка).

Катализаторы  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  готовили пропиткой «чистого для люминесценции» сернистого цинка раствором азотнокислой меди с последующей прокалкой без плавня\* при  $800^\circ$ .

Магнитная восприимчивость измерялась по методу Фарадея на весах системы И. Н. Озерецковского [4].

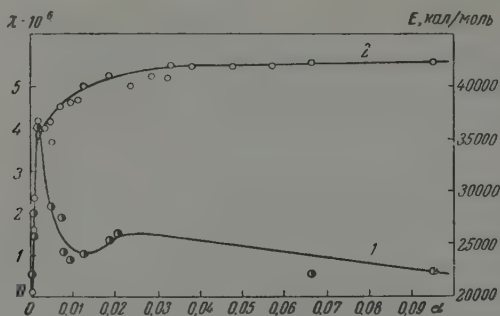


Рис. 1. 1 — магнитная восприимчивость  $\chi$  и 2 — энергия активации метанольного катализа при разных степенях заполнения силикагеля окисью цинка

Катализаторы  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ . Результаты измерения магнитной восприимчивости катализаторов  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  в зависимости от концентрации  $\text{ZnO}$  на силикагеле даны на рис. 1 вместе с энергией активации метанольного катализа. Кривая имеет вид, сходный с полученными Селвудом для окисей хрома, марганца, никеля и других, нанесенных на алюмогель: разбавление слоя окиси цинка на силикагеле приводит к сильному росту парамагнетизма (до  $4 \cdot 10^{-6}$ ), однако при весьма малых заполнениях (порядка 0,0002) парамагнетизм проходит через резкий максимум и затем, как это и должно быть, спадает до значения, отвечающего восприимчивости чистого силикагеля.

Сопоставление кривых  $\chi$  и  $E$  на рис. 1 показывает, что аномально высокий парамагнетизм катализаторов соответствует значительному снижению энергии активации распада метанола на этих образцах.

Катализаторы  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ . Магнитные свойства люминофоров изучены мало. Известна работа [5], посвященная исследованию изменения магнитной восприимчивости фосфоров из сернистого цинка и кадмия; магнитными измерениями было установлено, что роль плавней ( $\text{Cl}^-$ ) и активаторов ( $\text{Al}^{3+}$ ) сводится к нарушению решетки сернистого цинка.

Работа [6] посвящена изучению изменения магнитной восприимчивости, сопровождающего возбуждение  $\text{ZnS}$ -фосфора, активированного цинком и марганцем с различной концентрацией марганца. Был установлен параллелизм между интенсивностью свечения фосфоров с изменением концентрации марганца от  $9 \cdot 10^{-4}$  до  $8,2 \cdot 10^{-3}$  г/г и их парамагнетизмом при возбуждении. При больших концентрациях марганца ( $\sim 8 \cdot 10^{-3}$  г/г) восприимчивость продолжала расти, тогда как интенсивность люминесценции быстро спадала вследствие концентрационного тушения. Авторы объясняют полученные результаты, либо исходя из предположения, что часть центров марганца возбуждается с изменением мультиплетности, либо изменением  $\chi$  при процессах дипольно-квадрупольного переноса.

В настоящей работе изучена магнитная восприимчивость серно-цинковых катализаторов — люминофоров в зависимости от концентрации

\* Такой способ приготовления образцов дает довольно плохо воспроизводимые данные; значительная часть точек выпадает из общего хода кривой магнитной восприимчивости; однако применение плавня было нежелательно, так как это осложнило бы толкование результатов.

активатора — меди. Эти данные представлены на рис. 2 вместе с кривой длительности послесвечения. Как видно, магнитная восприимчивость чистого сернистого цинка близка к 0 ( $\chi = 0,1 \cdot 10^{-6}$ ), добавление же меди в количестве всего  $10^{-6} - 10^{-5}$  г на 1 г ZnS резко повышает парамагнетизм люминофоров (до  $\chi_{\text{макс}} = 19 \cdot 10^{-6}$ ). Максимум парамагнетизма соответствует концентрации меди  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  г на 1 г ZnS; дальнейшее повышение концентрации меди приводит к резкому снижению парамагнетизма (до  $\chi = 0,5 \cdot 10^{-6}$ )\*.

В работе, посвященной параллельному исследованию каталитических и люминесцентных свойств серноцинковых катализаторов, активи-

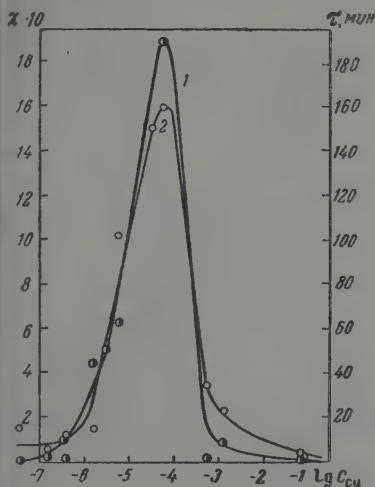


Рис. 2

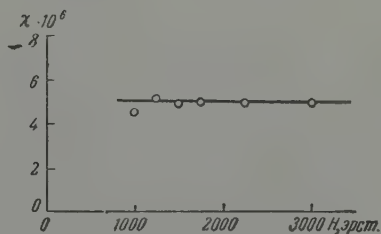


Рис. 3

Рис. 2. 1 — изменение магнитной восприимчивости  $\chi$  и 2 — длительности послесвечения  $\tau$  люминофоров ZnS · Cu в зависимости от содержания активатора — меди

Рис. 3. Магнитная восприимчивость ZnS · Cu ( $c_{\text{Cu}} = 3 \cdot 10^{-4}$  г/г) в зависимости от напряженности магнитного поля  $H$

рованных медью, было установлено, что при концентрации меди порядка  $10^{-4}$  г/г эти катализаторы обладают наиболее глубокими локальными уровнями, так как при этой концентрации меди они имели наибольшую длительность послесвечения. Сопоставление кривых  $\chi$  и  $\tau$  на рис. 2 показывает, что максимум парамагнетизма отвечает как раз той концентрации активатора (меди), которая соответствует образованию наиболее глубоких электронных ловушек ( $c = 10^{-4}$  г/г).

### Обсуждение результатов

Из нашей работы можно сделать два основных вывода:

1. При сильном разведении слоя люминофора на носителе и при малом содержании активатора в люминофоре магнитная восприимчивость образца проходит через высокий парамагнитный максимум, т. е. наблюдается то же явление парамагнетизации разведенных слоев, что и у металлов (см. выше). Этот парамагнитный максимум столь высок, что позволяет говорить о сверхпарамагнетизме разведенных слоев и в этих случаях. Действительно, если парамагнетизм системы ZnO/SiO<sub>2</sub> пересчитать на 1 г нанесенной окиси цинка, то получим следующие значения (табл. 1).

\* Для проверки люминофоров на отсутствие ферромагнитных примесей была измерена восприимчивость образцов в зависимости от напряженности магнитного поля. Результаты измерения для катализатора с содержанием меди  $5 \cdot 10^{-6}$  г/г приведены на рис. 3.



Аналогичный пересчет парамагнетизма люминофоров на 1 г добавляемой меди дает следующие результаты (табл. 2).

Как видно, восприимчивость, рассчитанная на 1 г наносимого люминофора или вносимого активатора, достигает огромных значений — до десятков тысяч и миллионов единиц  $\chi$  ( $10^{-6}$ ), причем здесь неточность, связанная с вычитанием магнитной восприимчивости самого носителя

Таблица 1

$\alpha\text{ZnO/SiO}_2$	$\chi \text{ ZnO, г}$
0,0005	1760
0,0009	2030
0,0016	2810
0,009	140
0,1	10

Таблица 2

$\text{Cu/ZnS, г/г}$	$\chi_{\text{Cu, (г)}}$
1	3 000 000
$1,5 \cdot 10^{-6}$	840 000
$7,5 \cdot 10^{-6}$	255 000
$1,3 \cdot 10^{-3}$	675

( $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnS}$ ), практически не ощутима, поскольку  $\chi_{\text{носит}}$  составляет всего 1—3% от измеряемой восприимчивости образца. Чтобы примирить столь высокий парамагнетизм разведенных систем с возможным числом боровских магнетонов на одну частицу, приходится принять, что каждая частица  $\text{ZnO}$  или  $\text{Cu}^+$  вызывает парамагнетизацию большой области решетки носителя, причем в решетке полупроводника ( $\text{ZnS}$ ) эти области значительно больше, чем в решетке диэлектрика ( $\text{SiO}_2$ ).

2. Существует тесная связь между магнитными и люминесцентными свойствами люминофоров. Это особенно ясно видно из рис. 2, показывающего возникновение в одной и той же области концентрации активатора\* максимумов парамагнетизма и длительности свечения медной полосы люминофора.

Раскрытие этой связи не может быть дано, пока не найдено объяснение эффекта сверхпарамагнетизма, что сейчас составляет предмет исследования. Однако совпадение максимумов парамагнетизма и длительности послесвечения может дать здесь некоторые важные наводящие указания.

Действительно, длительность послесвечения люминофоров  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ , которая достигает в максимуме  $\sim 150$  мин., характеризует энергетическую глубину ловушечных уровней в этом активированном люминофоре. Глубина же этих уровней и их число определяют количество электронов, вырванных из нормальной (анионной) зоны и находящихся на этих уровнях.

В нашей работе [7] было рассмотрено равновесие между электронами на ловушечных уровнях и на примесных катионах (например  $\text{Cu}^+$ ), которые при этом переходят в атомы. Если число ловушек  $N_e$  заметно больше числа примесных катионов  $N_a$ , то число атомов  $[\text{Me}]$ , образовавшихся при равновесии  $\text{Me}^+ + e \rightleftharpoons (\text{Me})$ , составит

$$[\text{Me}] = \frac{N_e N_a K_S \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 + N_e K_S e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}},$$

где  $\varepsilon$  — глубина ловушечного уровня,  $K_S$  — энтропийный член.

\* Нужно сказать, что концентрации активатора (абсциссы) даны в логарифмическом масштабе и, следовательно, в обычном масштабе области расположения максимумов будут еще более сближены.

Определив отсюда число занятых ловушечных уровней, т. е. их заселенность электронами, получим

$$[e] = N_e - [Me] = N_e \frac{1 + K_S e^{-\frac{\epsilon}{kT}} (N_e - N_a)}{1 + N_e K_S e^{-\frac{\epsilon}{kT}}} \sim N_e$$

(так как  $N_e \gg N_a$ ).

Таким образом, в этом случае практически все ловушечные уровни могут быть заняты электронами.

Тот же результат получается и для случая, если  $N_a \gg N_e$ . Тогда

$$[Me] = \frac{N_e N_a K_S e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{1 + N_a K_S e^{-\frac{\epsilon}{kT}}},$$

откуда

$$[e] = N_e - [Me] = \frac{N_e}{1 + N_a K_S e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}.$$

Если  $\epsilon$  достаточно велико, то  $N_a K_S e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \ll 1$  и  $[e] \sim N_e$ . Таким образом, если в люминофоре возникает достаточное количество электронов в зоне проводимости, например за счет освещения, то при достаточной глубине ловушечных уровней они будут практически полностью заселены электронами (при любом соотношении между  $N_a$  и  $N_e$ ).

Следовательно, если активатор способен создавать в люминофоре большое число достаточно глубоких ловушечных уровней, то это будет параллельно увеличивать и длительность послесвечения, и заселенность этих уровней электронами. А так как каждый электрон на ловушечном уровне будет вносить вклад в парамагнетизм решетки, то это позволяет качественно понять параллелизм между парамагнетизмом и длительностью послесвечения люминофора.

В тех случаях, когда ловушечные уровни связаны со смещенными катионами (дефектами Френкеля), парамагнетизм будет возникать за счет появления вкраплений в решетку атомной фазы металла.

В тех случаях, когда эти уровни связаны с дефектами Шоттки, попадание туда электрона будет приводить к образованию парамагнитных F-центров. В ряде случаев сюда будет добавляться парамагнетизм металлоидных атомов, образовавшихся в анионной зоне при переходе электрона на ловушечный уровень (например S- атомов в ZnS).

Отчетливая симбатность парамагнетизма и длительности послесвечения, установленная в настоящей работе, дает указание на то, что сверхпарамагнетизм может быть связан с образованием в решетке носителя под влиянием адсорбированного или растворенного активатора большого числа сильно заселенных электронами ловушечных уровней достаточной глубины.

### Выводы

1. Изучена магнитная восприимчивость катализаторов  $ZnO/SiO_2$ . Обнаружен рост парамагнетизма при уменьшении содержания ZnO на носителе.

2. Установлена симбатность парамагнетизма и длительности послесвечения кристаллофосфоров  $ZnS \cdot Cu$  с различным содержанием активатора Cu.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, А. Н. Мальцев, Ж. физ. химии, **26**, 1349, 1952.
  2. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования», М., 1955, стр. 391.
  3. И. В. Крылова, М. Н. Данчевская, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, **29**, 1684, 1955.
  4. В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, **26**, 135, 1952.
  5. K. Oshima, H. Nagano, J. Chem. Phys., **23**, 1473, 1955.
  6. S. Zarach, J. Turkevich, J. Phys. Chem., **60**, 1598, 1956.
  7. Н. И. Кобозев, Успехи химии, **25**, 545, 1956.
- 

## MAGNETOCHEMISTRY OF ACTIVE CENTERS.

## IV. MAGNETIC PROPERTIES OF PHOSPHOR — CRYSTAL CATALYSTS

*I. V. Krylova, N. I. Kobozev (Moscow)*

## Summary

The magnetic susceptibilities of  $\text{ZnO/SiO}_2$  catalysts have been investigated. It has been found that an increase in paramagnetism occurs with decrease in ZnO content of the carrier. A parallelism has been revealed between the paramagnetism and an after-glow duration of  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$  phosphors — crystals with varying Cu activator contents.

---

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ  
В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

С. М. Кочергин, Н. Н. Терпиловский и Г. Я. Васелева

Рядом исследований установлено, что качество катодных осадков металла, полученных в ультразвуковом поле, значительно улучшается. Изучены многие параметры электролиза, раскрывающие механизм влияния ультразвука на катодный процесс [1—3]. Однако более полное решение вопроса о практической целесообразности применения ультразвука в гальванотехнике может быть дано при детальном изучении не только катодного, но и анодного процессов.

Отдельные наблюдения говорят о том, что анод в ультразвуковом поле растворяется быстрее, чем обычно; быстрее удаляется с его поверхности шлам. В ряде случаев может наступить механическое разрушение анода под влиянием ультразвукового поля [3—5]. А. Н. Трофимов [6], исследуя влияние ультразвукового поля на анодное растворение меди, изучил характер изменения поляризации анода и состояние его поверхности. Однако количественных данных, характеризующих влияние ультразвукового поля на анодное растворение, все еще крайне недостаточно.

В нашей работе приводятся экспериментальные данные по изучению анодного растворения меди при электролизе в ультразвуковом поле.

## Экспериментальная часть

Все опыты проводились на установке, используемой нами при изучении катодного процесса электрокристаллизации металлов и описанной ранее [3]. Частота колебаний ультразвукового поля 21 000 гц. Мощность  $\sim 3$  вт/см<sup>2</sup>. Электролит содержал: 200 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 60 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ . Анод имел размеры  $30 \times 15 \times 2,5$  мм. Катод изготовлен из прокатанной меди.

В качестве объектов исследования были выбраны аноды с различной структурой: поликристаллический образец из литой меди чистоты 99% и монокристалл меди почти 100% чистоты. Поверхность анода до начала исследования тщательно отшлифовывалась, и толщина образца промерялась на оптиметре.

**Растворение анода.** На рис. 1 представлены экспериментальные данные, показывающие изменение скорости растворения анода из поликристаллической меди в ультразвуковом поле. Измерения проводились при различной плотности тока (20—50 мА/см<sup>2</sup>). Установлено, что в ультразвуковом поле скорость растворения анодов с поликристаллической структурой больше, чем анодов, изготовленных из монокристаллов. Так, изменение скорости анодного растворения в первые 30 мин. для монокристаллических образцов составляет 15%, а для поликристаллических — 23%.

Рис. 2 иллюстрирует характер равномерности растворения анодов в ультразвуковом поле по сравнению с обычными условиями. Измерения производились на оптиметре в трех точках средней линии образца. Показано, что в ультразвуковом поле анод растворяется равномернее по площади; чем больше время электролиза, тем выше степень равномерности растворения.

В целях более строгой оценки равномерности растворения анода были проведены опыты с применением радиоавтографического метода по методике, опубликованной ранее [7, 8]. Эти опыты еще более наглядно подтвердили результаты измерений, проведенных на оптиметре. Микрофотограмма, представленная на рис. 3, наглядно иллюстрирует экспериментальные данные.

Изменение поверхностной твердости анодов при ультразвуковом облучении. Измерения поверхностной твердости производились на микротвердомере. Они показали, что при облучении электролизера ультразвуком поверхностная твердость анода вначале снижается, а затем остается постоянной. Для поликристаллов изменение поверхностной твердости оказалось равным 16%,

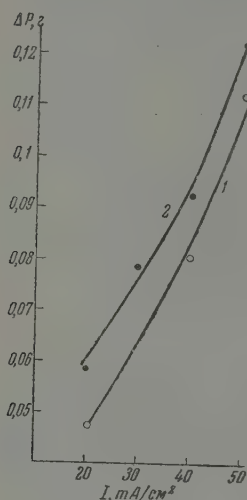


Рис. 1

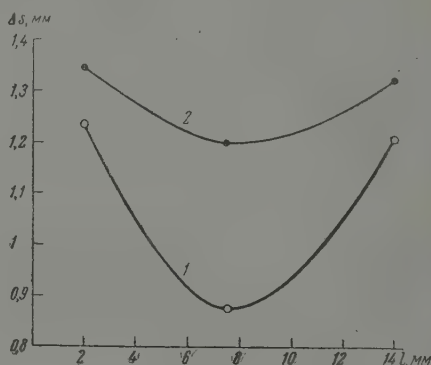


Рис. 2

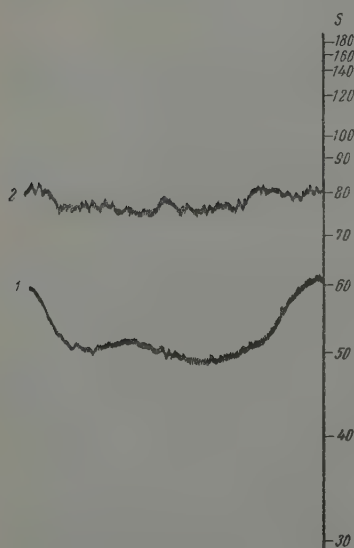


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость растворения анода при различных плотностях тока: 1 — в обычных условиях, 2 — в ультразвуковом поле

Рис. 2. Влияние ультразвукового поля на равномерность растворения анода: 1 — в обычных условиях, 2 — в ультразвуковом поле

Рис. 3. Микрофотограмма радиоавтографов анода: 1 — растворение в обычных условиях; 2 — растворение в ультразвуковом поле

для монокристаллов 9%. Изменение твердости зависит от времени облучения анода ультразвуком. Так, если облучать анод в течение 4 час., а затем анодно растворять его, то для того чтобы достичь первоначальной поверхностной твердости, необходимо растворить слой в 380—400  $\mu$ .



Предварительные расчеты рентгенограмм облученной поверхности анодов (камера РКЭ) показали, что имеет место изменение параметров кристаллической решетки порядка 1,5—2%. Эти данные уточняются.

### Выводы

1. Количественное изучение процесса анодного растворения меди в ультразвуковом поле показало значительную зависимость всех коэффициентов от исходной структуры материала анода. Во всех случаях образцы из поликристаллической меди претерпевали большие изменения, чем аноды, приготовленные из монокристалла. Здесь сказывается степень упорядоченности строения металла.

2. Ультразвуковое поле ускоряет процесс анодного растворения за счет увеличения интенсивности электрохимических и химических факторов.

3. Быстрое удаление анодной пленки, выравнивание околоанодной концентрации электролита, понижение механической прочности ведет к более стабильному процессу, в силу чего металл по поверхности анода растворяется равномернее. Это обстоятельство необходимо учитывать при определении практической целесообразности использования ультразвука в технологическом процессе.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова  
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила  
28.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Бергман, Ультразвук, ИИЛ, М., 1956.
2. A. Roll, Metall finishing, 55, 55, 1957.
3. С. М. Кочергин, Н. Н. Терпиловский, Ж. физ. химии, 27, 394, 1953.
4. Ф. И. Куков, Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 32, 9294, 1958.
5. R. Audubert, C. R. Guittol, 242, 1458, 1956.
6. А. Н. Трофимов, Применение ультразвуки к исследованию вещества, вып. 6, М., 1958.
7. С. М. Кочергин, Г. Р. Победимский, А. В. Леонтьев, Ж. физ. химии, 32, 930, 1958.
8. С. М. Кочергин, Г. Р. Победимский, А. В. Леонтьев, Тр. КХТИ, Казань, вып. 32, 125, 1958.

### ANODIC DISSOLUTION OF COPPER IN AN ULTRASONIC FIELD

*S. M. Kochergin, N. N. Terpilovskii and G. Ya. Vyaseleva (Kazan)*

#### Summary

A quantitative study of the anodic dissolution of copper in an ultrasonic field has revealed a strong dependence of all coefficients upon the initial structure of the anodic substance. In all cases specimens of polycrystalline copper underwent greater change than monocrystalline anodes. Here the degree of ordering of the metal structure affects the process. The ultrasonic field accelerates the anodic dissolution by increasing the intensity of electrochemical and chemical factors. Rapid removal of the anodic film, equalization of the electrolyte concentration in the vicinity of the anode and a lowering of the mechanical strength lead to a more stable process so that the metal dissolves more uniformly over the anodic surface. This should be borne in mind in determining the economic feasibility of applying ultrasonics in the technology of the process.

## ПРЕВРАЩЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

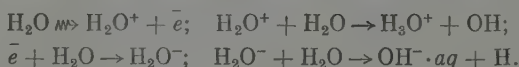
*М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов и А. И. Чернова*

Представления о природе и свойствах промежуточных продуктов радиолиза воды основываются главным образом на изучении их реакций с растворенными веществами. Этот косвенный метод широко применяется большинством исследователей. Однако выбор условий проведения радиолиза (концентрация раствора, pH и т. д.) чаще всего носит случайный характер. В целях получения результатов, сравнимых с имеющимися в литературе, радиолиз обычно проводят в одинаковых условиях. В результате в литературе нет достоверных сведений о влиянии изменения концентрации растворенного вещества на скорость его превращения.

Авторы настоящей работы задались целью проследить зависимость скоростей радиационно-химических процессов, протекающих в водной среде, от концентрации растворенного вещества при изменении ее и pH раствора в весьма широких пределах.

В основе данной работы лежит идея о существовании трех категорий химически активных промежуточных продуктов радиолитического разложения воды.

1. Радикалы H и OH, образующиеся в значительном удалении друг от друга в результате ионизации молекул воды по схеме [1]



2. Радикалы H и OH, образующиеся за счет диссоциации возбужденных молекул воды, не обладающие достаточным избытком кинетической энергии для того, чтобы покинуть пределы ячейки растворителя. Схема этого процесса имеет следующий вид:



где символом  $\text{H}_2\text{O}^{**}$  обозначены молекулы воды, возбужденные до уровня 7,5 eV [2].

Свободные радикалы второй категории образуются в одной ячейке. Они могут реагировать с теми же акцепторами, что и радикалы первой категории. Однако для этого необходимо применение веществ-акцепторов свободных радикалов в высоких концентрациях (до 4 M).

3. Возбужденные молекулы воды с энергией возбуждения около 5 eV. Такое возбуждение не происходит при действии света, но возможно при электронном ударе. Вероятно, оно является триплетным и существует сравнительно долго (порядка  $10^{-4}$  сек.). Обозначим его условно символом  $\text{H}_2\text{O}^*$  и в дальнейшем будем именовать триплетным.

Триплетные возбужденные молекулы воды могут реагировать с устойчивыми свободными радикалами, способными захватывать обе составные части возбужденной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (H и OH) [3], или с двумя различными растворенными в воде веществами, одно из которых должно активно захватывать H, а другое — OH-радикалы.

Количественно каждая из трех перечисленных категорий промежуточных продуктов разложения воды оценивается величиной, близкой четырем

тарам свободных радикалов на каждые 100 eV поглощенной раствором энергии. Таким образом, суммарный радиационно-химический выход разложения воды достигает 12 молекул/100 eV, что согласуется со значением, полученным для радиолиза воды в парообразном состоянии [4].

Наиболее легко реагируют с растворенным веществом радикалы, отнесенные нами к первой категории. Обусловленные этим взаимодействием химические эффекты обнаруживаются в той или иной степени во всех водных системах. Соотношение скоростей реакций рекомбинации этих радикалов между собой и взаимодействия с растворенным веществом зависит от концентрации растворенного вещества, являющегося акцептором для радикалов Н или ОН. При значительном превышении концентрации вещества над средней концентрацией свободных радикалов в треке вещество-акцептор связывает практически все свободные радикалы, образующиеся за счет ионизации молекул воды. В этом случае радиационно-химический выход превращения вещества-акцептора достигает некоторого предельного значения. Обычно этот предел несколько превышает 4 экв/100 eV (в щелочных растворах 4,5), в кислых — несколько более 5 экв/100 eV. Это превышение объясняется тем, что в превращении акцептора участвует также некоторая часть радикалов второй категории; она может достигать 30% [5].

Мы предполагаем, что вероятность взаимодействия свободного радикала с растворенным веществом (а также и с другими радикалами) пропорциональна концентрациям взаимодействующих частиц и сечению реакции.

Концентрация свободных радикалов, первоначально образующихся в объеме трека ионизирующей частицы, быстро меняется во времени и пространстве. Пользуясь представлениями упрощенной диффузионной модели трека [6], можно рассчитать средние значения концентрации свободных радикалов в треке.

Расчет показывает, что первая четверть всех образовавшихся свободных радикалов реагирует при средней концентрации  $c_1$ , равной  $1,5 \cdot 10^{-6}$  М, вторая — при  $c_2$ , равной  $3 \cdot 10^{-6}$  М, третья — при  $c_3$ , равной  $3 \cdot 10^{-7}$  М, и последняя — при  $c_4$ , равной  $6 \cdot 10^{-8}$  М.

Выход продуктов реакции  $G$  выразим следующим уравнением:

$$G = G_H \sum \frac{c_{AK} c_{AK+H}}{c_{AK} c_{AK+H} + c_{OH} c_{OH+H} + c_H c_{H+H}} \eta, \quad (1)$$

где  $c_{AK}$ ,  $c_H$  и  $c_{OH}$  — соответственно средние концентрации акцептора, радикалов Н и ОН,  $G_H$  — выход радикалов Н или ОН,  $\sigma$  — сечение реакции,  $\eta$  — доля всех радикалов, реагирующая при данной средней концентрации (в нашем примере она равна 0,25). Знак суммы объединяет четыре члена, соответствующие четырем значениям средних концентраций свободных радикалов, приведенным выше.

Значение  $G_H$ , подставляемое в это уравнение, совпадает с числом пар радикалов, способных участвовать во взаимодействии с растворенным веществом в данной концентрационной области. Для начального участка зависимости оно составляет  $\sim 4,5$ , в области высоких концентраций имеет предельное значение, равное 9, а далее падает с ростом концентрации растворенного вещества из-за снижения электронной доли воды.

Результаты расчета выхода продуктов реакции по уравнению (1) с учетом того, что в реакции участвуют радикалы первой категории и 30% второй категории и отсутствует эффект дальнего действия, представлены на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что:

1. Кривые выходов для всех акцепторов имеют одинаковую форму и для наиболее эффективных акцепторов располагаются в левой части рисунка, занимая в пределе место вычисленной кривой 1. Предельные

значения выходов начальной концентрационной области для всех акцепторов должны быть одинаковы (несколько выше 4 экв/100 еВ).

2. В случае прибавления конкурирующего акцептора кривые должны смещаться вправо, их средний наклон будет возрастать, а форма изменяться на S-образную (кривая 3, рис. 1).

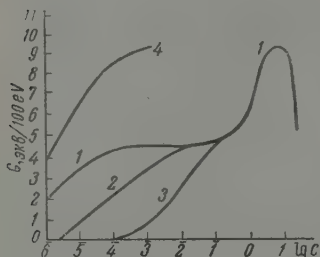


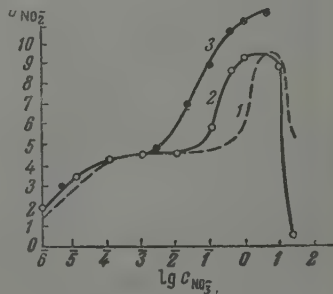
Рис. 1. Зависимости выхода радиационно-химических превращений от концентрации акцептора (теоретический расчет): 1 — наиболее эффективный акцептор,  $c_{\text{Ак+Н}}$ ,  $c_{\text{Н+ОН}}$  и  $c_{\text{Н+Н}}$  имеют один и тот же порядок; 2 — менее эффективный акцептор,  $c_{\text{Ак+Н}}$  составляет 0,01 от  $c_{\text{Н+ОН}}$  или  $c_{\text{Н+Н}}$ ; 3 — влияние конкурирующего акцептора; 4 — влияние акцептора, трансформирующего радикалы

3. В соответствии с предположениями ряда авторов [7, 8], можно наблюдать удвоение предельного и всех промежуточных выходов за счет превращения окислительной формы радикальных продуктов в восстановительную, происходящего, например, в присутствии молекулярного водорода [7, 8]:



Большие значения выходов продуктов окисления по предположению [9] могут получаться благодаря образованию молекулярных ионов водорода  $\text{H}_2^+$  за счет присоединения Н-атома к иону водорода. При этом иону  $\text{H}_2^+$  приписывают способность окислять растворенное вещество. Изменение выходов, соответствующее указанным предположениям, выражено кривой 4 на рис. 1.

Рис. 2. Зависимость выхода восстановления нитрат-ионов от их концентрации в растворе (рН = 14): 1 — теоретическая кривая; 2 — раствор нитрата натрия; 3 — то же в присутствии глицерина (1 М)



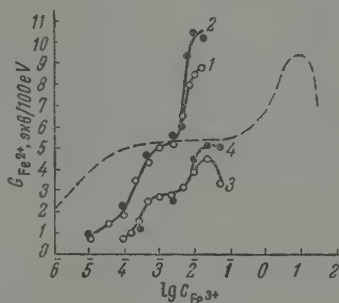
На рис. 2 приведены кривые, построенные на основании экспериментальных данных, полученных при изучении радиационно-химического восстановления нитратов в щелочных водных растворах [10]; концентрационная зависимость в широкой области сливается с расчетной кривой (см. кривые 1 и 2 на рис. 2). Из этого факта можно заключить, что сечение реакции  $\text{NO}_3^- + \text{H}$  по порядку величины приближается к сечениям реакций  $\text{H} + \text{H}$  и  $\text{H} + \text{ОН}$ , для которых каждое соударение приводит к реакции со 100% вероятностью.

Подъем на экспериментальной кривой 2 (рис. 2) в области концентраций выше  $10^{-2}$  М, начинающийся раньше подъема на рассчитанной кривой 1, обусловлен, по нашему мнению, проявлением эффекта дальнедей-

ствия, который не учитывался ранее при расчетах кривых по уравнению 1).

Введение в раствор нитрата какого-либо органического вещества, способного связывать радикалы ОН (глицерин, глюкоза, другие спирты), не оказывает влияния на выходы продуктов превращения до концентраций, меньших  $10^{-3}$  М. При более высоких концентрациях начинается крутой подъем выхода превращения нитрата (до 11,5 экв/100 еВ) за счет протекания сопряженных реакций окисления-восстановления с вовлечением всех образующихся в растворе радикальных продуктов (кривая 3).

Рис. 3. Концентрационная зависимость восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$ : 1 —  $\text{pH} \approx 3$ ; 2 — то же в присутствии глицерина (1 М); 3 —  $\text{pH} \approx 2$ ; 4 — то же в присутствии глицерина (1 М). Пунктиром нанесена расчетная кривая



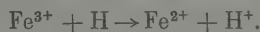
Если бы органическая добавка повышала выход нитрита за счет образования в процессе окисления промежуточных соединений, обладающих сильными восстановительными свойствами, по схеме [11]



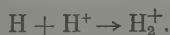
то это привело бы к соответственному повышению выхода восстановления нитрата при всех его концентрациях в растворе, что не наблюдается.

Снижение выхода в области крайне высоких концентраций растворенного вещества объясняется уменьшением содержания воды в растворах (крайняя точка на кривой 2, рис. 2, соответствует концентрации нитрата 26 М) и изменением уровня возбуждения под влиянием электрических полей ионов в концентрированных растворах. При этом, возможно, даже прекращается обычный процесс ионизации молекул воды.

На рис. 3 представлены кривые зависимости выходов для реакции восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  под действием радиолитически получаемых Н-атомов:



Эта реакция имеет заметную скорость при  $\text{pH} = 3$ . S-образная форма кривой 1 свидетельствует о наличии какого-то конкурирующего (за атомы Н) акцептора. Таким акцептором может служить, очевидно, ион  $\text{H}^+$  [9], образующий, как уже указывалось, молекулярные ионы водорода:



Ионы  $\text{H}_2^+$  не будут реагировать с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , так как имеют одинаковый по знаку заряд. Электрическое отталкивание для своего преодоления потребует значительной энергии активации.

Введение глицерина в раствор ионов окиси железа, как и при восстановлении нитрата, оказывает сенсibiliзирующее действие, начиная с концентраций основного акцептора (ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ), превышающих  $10^{-3}$  М. Характерно, что здесь также предельное значение выхода достигает более 10 экв/100 еВ (кривая 2 на рис. 3). Высокие выходы, по нашему мнению, обусловлены участием в превращении всех трех видов активных промежуточных продуктов, в том числе и молекул воды, возбужденных до триплетного состояния.



Значительно более ранний подъем в правой части кривых для восстановления ионов окиси железа, по сравнению с аналогичными кривыми для восстановления нитратов (ср. рис. 2 и 3), можно объяснить тем, что ионы железа обладают более высоким электрическим зарядом, создающим более сильное электрическое поле в растворе. Для них поэтому более характерно явление дальнего действия, приводящее к передаче энергии возбуждения резонансным путем от молекул в глубине раствора к молекулам, входящим в состав гидратной оболочки ионов железа. Это обеспечивает более благоприятные условия для вовлечения возбужден-

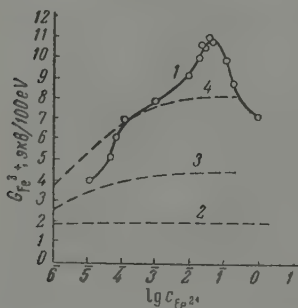


Рис. 4. Концентрационная зависимость окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в 0,8  $N$  серной кислоты и атмосфере азота: 1 — экспериментальные данные; 2 — окисление  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3 — окисление  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$ ; 4 — окисление  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{H}_2^+$

ных молекул воды при сравнительно более низких концентрациях акцептора. Проведение процесса радиолиза при более низких значениях рН растворов показывает, что выходы в этих условиях гораздо ниже (см. кривые 3 и 4 на рис. 3).

Обычно зависимость выхода восстановления от рН объясняют изменением строения гидратирующей оболочки ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и началом процесса их гидролиза. При этом превращение этого акцептора атомов Н в менее эффективный должно было бы сдвинуть кривую вправо и при соответственно более высокой концентрации имел бы место прежний выход. Рассмотрение кривых 3 и 4 рис. 3 позволяет установить, наоборот, падение выхода восстановительной компоненты радиолиза воды (величины  $G_{\text{H}}$  в приведенном выше уравнении), а не уменьшение эффективного сечения реакции ионов закиси железа с атомами водорода. Аналогичные эффекты в области рН от 2 до 3 обнаружены и в процессах окисления некоторых соединений при радиолизе их водных растворов [12, 13].

Одной из важнейших реакций радиационной химии водных растворов является реакция окисления ионов закиси железа в присутствии или в отсутствие молекулярного кислорода. Из работ Вейсса [9], проведенных в вакууме, следует, что изменение концентрации ионов закиси железа в растворе до  $10^{-2} M$  не меняет выход  $\text{Fe}^{3+}$  (8 экв./100 еВ). Этот выход находится в несоответствии с известной схемой Кренца и Дьюхерста [14].

Для разрешения этого противоречия Вейсс предложил гипотезу о наличии окисляющей способности у молекулярных ионов  $\text{H}_2^+$ , о которых шла речь выше. Однако, по нашему мнению, окисление ионов закиси железа этими молекулярными ионами если и имеет место, то оно играет весьма незначительную роль в общем эффекте окисления, поскольку ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}_2^+$  имеют заряды одинакового знака и, следовательно, отталкиваются.

В серьезном противоречии с механизмом, предложенным Вейссом, находятся полученные нами экспериментальные данные. На рис. 4 кривая 1 представляет собой концентрационную зависимость выхода ионов окиси железа в растворе, насыщенном азотом. Очевидно, повышение концентрации ионов закиси железа в растворе до 0,05  $M$  приводит к

значению выхода окисления до 10,5 экв/100 еВ. Кривые 2, 3 и 4 на том же рисунке представляют собой расчетные варианты зависимостей, выполненные авторами исходя из следующих предположений.

1. Окисляющим агентом в водном растворе является только перекись водорода, образующаяся по гипотетической схеме «прямого» разложения воды на молекулярные продукты (кривая 2)



2. Кроме перекиси водорода в окислении ионов закиси железа участвуют ОН-радикалы, образующиеся за счет ионизации молекул воды (кривая 3).

3. В образовании ионов окиси железа участвуют все молекулярные ионы водорода  $\text{H}_2^+$  (по схеме Вейсса), молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и радикалы ОН (кривая 4).

Несовпадение экспериментально полученной кривой с расчетными очевидно. Следует добавить, что отсутствие у ионов  $\text{H}_2^+$  окисляющего действия при радиолизе растворов солей  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Tl}^{3+}$  отмечено ранее [15].

Очень существенным свойством свободных радикалов и атомов является их способность к реакциям присоединения. Наличие в растворе ионов, даже химически малоактивных, может вызвать немедленное образование комплексных соединений, в состав которых входят радикалы. В отношении атомов водорода эти соображения не вызывают сомнений и, как видно из изложенного выше, молекулярный ион водорода  $\text{H}_2^+$  представляет именно продукт такого комплексообразования. В отношении других радикалов обычно считается, что они «доживают» до встречи с молекулами растворенного вещества или себе подобными радикалами, оставаясь действительно «свободными». На самом деле во всех системах, содержащих растворенные вещества, свободные гидроксилы немедленно вступают в реакции присоединения с анионами. Образовавшиеся при этом комплексы могут оказаться непрочными и легко распадаться, но не обязательно по реакциям, свойственным самим свободным радикалам. В таком соединении свободный гидроксил, как правило, не обладает достаточно высоким сродством к электрону для того, чтобы оттянуть его к себе полностью. В этом случае электрон находится в «общем владении» образовавшегося комплексного аниона. Очень прочные комплексы подобного рода дает анион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , как удалось установить в исследованиях радиационно-химического превращения бихроматов в водных растворах, выполненных авторами данной статьи.

На рис. 5 представлена зависимость выхода превращения бихромата от pH (кривая 1). Интересно, что исчезновение шестивалентного хрома не сопровождается эквивалентным выделением кислорода (см. кривую 2 на том же рисунке) и образованием осаждаемого аммиаком трехвалентного иона хрома. Расхождение в балансе образующихся продуктов свидетельствует об образовании промежуточных соединений, содержащих в себе недостающий по балансу кислород. Эти соединения настолько прочны, что лишь частично разлагаются при прибавлении к облученному раствору серной кислоты и нагревании. Особенно заметен эффект образования этих комплексных соединений в растворах с  $\text{pH} \sim 7$ . При этом

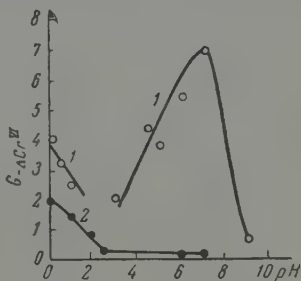


Рис. 5. Зависимость выходов превращения бихромата от pH раствора: 1 — получена путем потенциометрического титрования оставшегося бихромата; 2 — выделение молекулярного кислорода (в окислительных эквивалентах)

выходы  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{Cr}^{3+}$  малы. Изучение состава и свойств этих соединений представляет большой самостоятельный интерес. Важное значение они имеют также в изучении роли переносчиков окислительного компонента в процессах радиационно-химического окисления. Все это должно послужить предметом дальнейших исследований авторов данной статьи.

### Выводы

1. Выведено уравнение зависимости выхода продукта превращения вещества-акцептора радикальных продуктов радиолитического разложения воды, обладающих различной способностью взаимодействия с растворенным веществом.

2. Концентрационные зависимости выходов, построенные на основании экспериментальных данных, полученных авторами при исследовании ряда радиационно-химических процессов, находятся в хорошем согласии с расчетными кривыми.

3. На ряде примеров показано, что свободные радикалы, образующиеся при радиолитическом разложении воды, не существуют в «свободном» виде, а немедленно вступают в комплексные соединения с находящимися в растворе веществами (например, в растворах электролитов — с анионами и катионами). Эти комплексные соединения обладают различной стойкостью и разрушаются при столкновении с более эффективными акцепторами свободных радикалов.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила  
30.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. E. Lea, Brit. J. Radiol., Suppl. № 1, 59, 1947.
2. M. Zelikoff, J. Opt. Soc. America, 43, 753, 1953.
3. Г. В. Путырская, А. И. Чернова, Л. Матуш, Acta chim. Acad. scient. hung., 21, 289, 1959.
4. R. F. Firestone, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5593, 1957.
5. R. H. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2042, 1959.
6. L. H. Gray, J. Chem. Phys., 48, 172, 1951.
7. F. S. Dainton, Trans. Faraday Soc., 53, 333, 1957.
8. В. И. Шубин, П. И. Долин, Докл. АН СССР, 125, 1298, 1959.
9. T. Rigg, J. Weiss, Proc. Roy. Soc., A211, 375, 1952.
10. В. А. Шарпаты, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, Докл. АН СССР, 122, 852, 1958.
11. G. Stein, J. Chem. Soc., 52, 635, 1955.
12. А. А. Зансохова, В. Д. Орехов, Докл. АН СССР, 125, 838, 1959.
13. В. Д. Орехов, А. А. Зансохова, Проблемы физ. химии, вып. 2, Госхимиздат, М., 1959, стр. 194.
14. F. M. Grenz, M. A. Dewhurst, J. Chem. Phys., 17, 1337, 1949.
15. М. А. Проскурнин, Проблемы физ. химии, вып. 1, Госхимиздат, М., стр. 48.

### REACTIONS OF SOLUTES IN THE RADIOLYSIS OF AQUEOUS SOLUTIONS

M. A. Proskurnin, V. D. Orekhov and A. I. Chernova (Moscow)

#### Summary

An equation has been derived for the relation between conversion yield of radiolysis radical acceptor and its concentration in the solution. The derivation has been based on the assumption of the existence of three types of active intermediates of radiolytic decomposition of water, possessing different reactivities towards the solutes. The concentration dependence of the yields based on experimental data obtained by the authors in studying a number of radiochemical processes is in good agreement with the theoretical curves. It has been shown on a number of examples that free radicals formed in the radiolysis of water do not exist in the «free» state, immediately entering into complexes with dissolved substances (for instance with anions and cations in electrolyte solutions). The complexes possess varying stabilities and decompose on collision with more efficient free radical acceptors.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПОТЕРИ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ

*В. К. Семенченко и К. В. Архангельский*

Нам было указано [1], что согласно теории, развиваемой одним из авторов [2—4], диэлектрические параметры двойных жидких систем в критической точке проходят через экстремумы. Это подтверждено экспериментально для диэлектрической проницаемости [5] и далее [1] не только для  $\epsilon$ , но и для  $\operatorname{tg} \delta$ , причем оказалось, что максимумы  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  совпадают по температуре, и диэлектрические параметры системы в критической области зависят не только от концентрации и температуры, но и от частоты приложенного поля.

Замечено, что с понижением частоты, при прочих равных условиях, относительная величина экстремумов  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon$  увеличивается. Поэтому дальнейшие исследования проведены в области низких (звуковых) частот, и поведение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь изучалось не только в зависимости от концентрации, температуры, частоты, но и влияния малых примесей, так как хорошо известно, что в жидких диэлектриках влияние примесей особенно заметно на таких частотах.

### Экспериментальная часть

Измерения производились на низкочастотном мосте фирмы Тесла в специальном конденсаторе с горизонтально расположенными электродами и расстоянием между ними 1,2 мм. Конденсатор не имел другого объема, кроме объема между одним из электродов и изолятором с другим электродом.

Термостатирование велось при помощи переоборудованного термостата ТС-15 с точностью 0,01°.

Приводим некоторые результаты этих исследований для системы нитробензол — гептан.

На рис. 1 и 2 показано поведение  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для различных концентраций, но при одной частоте, равной 10 кГц.

На рис. 3 и 4 показана частотная зависимость  $\epsilon$  для различных концентраций.

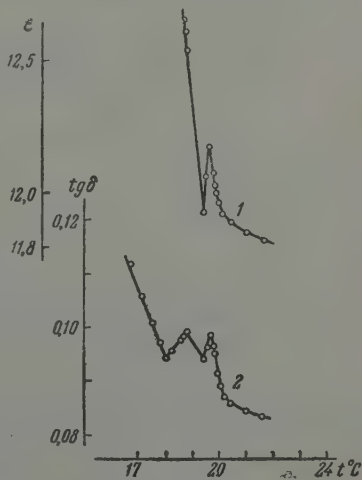


Рис. 1. 1 — диэлектрическая проницаемость и 2 — диэлектрические потери в критической точке и областях, примыкающих к ней, при  $c = 53,05$  вес. % нитробензола и частоте 10 кГц

Рис. 5 и 6 показывают частотную зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  для тех же концентраций. Обращает на себя внимание то, что качественная картина поведения  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  до расслаивания (форма кривых) во всех случаях сходна.

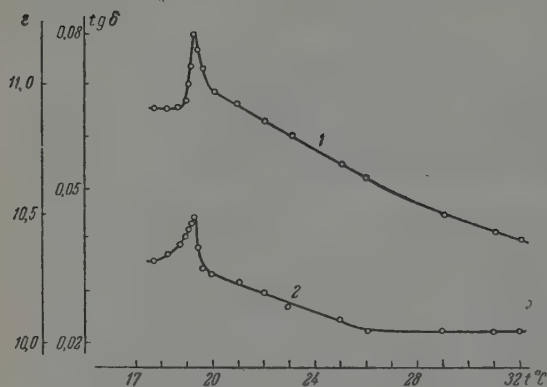


Рис. 2

Рис. 2. 1 — диэлектрическая проницаемость и 2 — диэлектрические потери в критической точке и областях, примыкающих к ней, при  $c = 50$  вес.% нитробензола и частоте 10 кГц

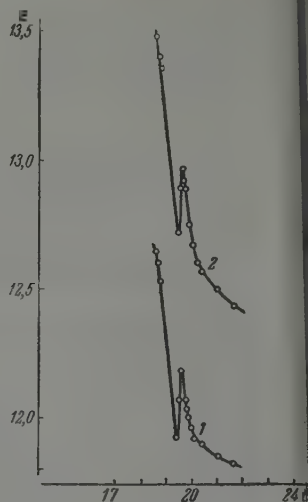


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты при  $c = 53,05$  вес.% нитробензола: 1 — 10 кГц; 2 — 5 кГц

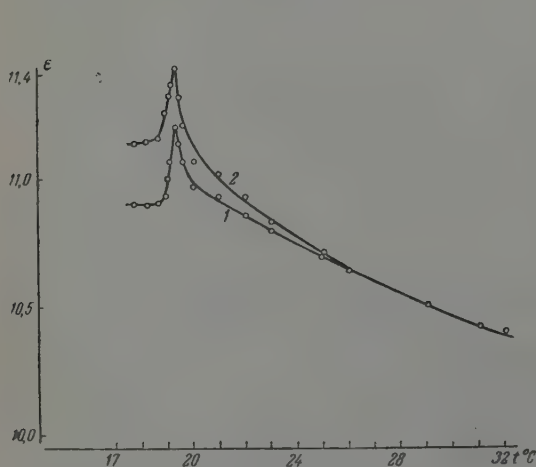


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты при  $c = 50$  вес.% нитробензола: 1—10 кГц, 2—5 кГц

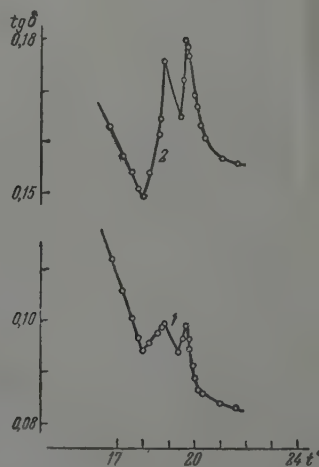


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от частоты при  $c = 53,05$  вес.% нитробензола: 1—10 кГц; 2—5 кГц



Поведение диэлектрических параметров системы с различной концентрацией различно после расслаивания не только количественно, но и качественно как для  $\epsilon$ , так и для  $\operatorname{tg} \delta$ .

Это различие обусловлено тем, что в одном случае после расслаивания образуется эмульсия гептана в нитробензоле, а в другом — эмульсия нитробензола в гептане.

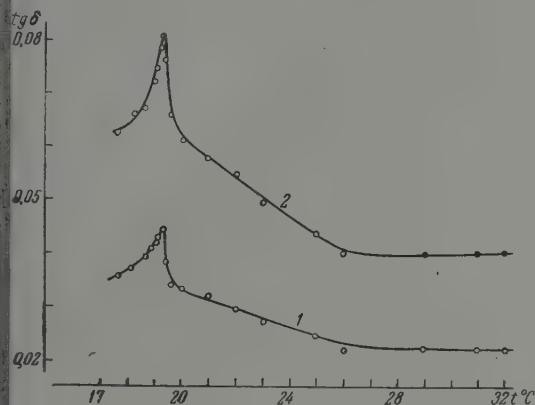


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты при  $c = 50$  вес. % нитробензола: 1—10 кГц; 2—5 кГц

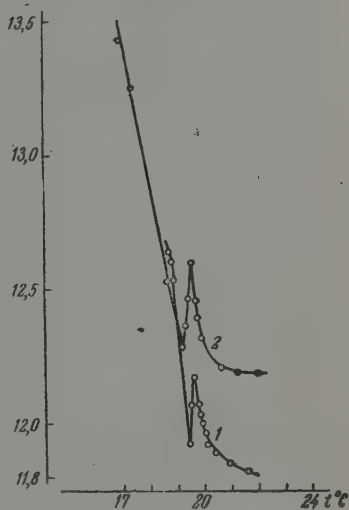


Рис. 7

Рис. 7. Диэлектрическая проницаемость в критической точке и областях, примыкающих к ней, при  $c = 53,05$  вес. % нитробензола и частоте 10 кГц: 1 — для чистой системы; 2 — для той же системы с примесью 0,9% этилового спирта

Существенный интерес представляет исследование влияния примесей для рассматриваемой системы в критической области.

На рис. 7 и 8 показаны результаты измерений  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для чистой системы и системы с примесью этилового спирта (96°) при частоте, равной 10 кГц.

На рис. 9 и 10 даны результаты измерений  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для тех же систем при частоте 5 кГц.

Исследование системы нитробензол — гептан при концентрациях, близких к критической, до расслаивания и после расслаивания позволяет сформулировать следующее.

Для системы с критической концентрацией или концентрацией, близкой к ней, диэлектрическая проницаемость и потери проходят при критической температуре через резко выраженные максимумы, относительная величина которых тем больше, чем ближе концентрация системы к критической\*.

При этом оказалось, что:

а) для каждой из указанных концентраций максимумы диэлектрической проницаемости и потерь совпадают по температуре;

\* Как было показано [5], максимумов  $\epsilon$  при концентрациях, далеких от критической, не наблюдалось при частоте  $\sim 10^6$  гц даже после расслаивания, и, следовательно, максимум  $\epsilon$  в критической точке не обусловлен расслаиванием и неоднородностью системы.

б) поведение диэлектрических параметров системы в критической области зависит не только от концентрации и температуры, а также от частоты и влияния примесей;

в) с уменьшением частоты, при прочих равных условиях, диэлектрическая проницаемость и потери рассматриваемой системы в критической области увеличиваются, причем зависимость  $\epsilon$  от частоты выражена слабее, чем та же зависимость для потерь.

Заметим, что характер частотной зависимости  $\epsilon$ , наблюдаемый на низких частотах у данной системы до и после расслаивания, различен.

Со стороны однофазного состояния системы дисперсия начинает наблюдаться при подходе к критической точке (рис. 4), где, как хорошо известно, имеют место флуктуации плотности, достигающие своего максимального значения в критической точке.

Несколько ниже критической точки (для системы с верхней критической температурой) после расслаивания системы, частотная зависимость  $\epsilon$  на низких частотах обусловлена гетерогенностью системы, и, как указано выше, поведение диэлект-

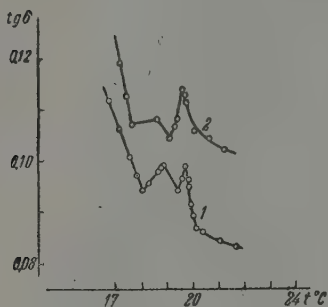


Рис. 8. Тангенс угла потерь в критической точке и областях, примыкающих к ней, при  $c = 53,05$  вес. % нитробензола и частоте 10 кГц: 1 — для чистой системы; 2 — той же системы с примесью 0,9% этилового спирта

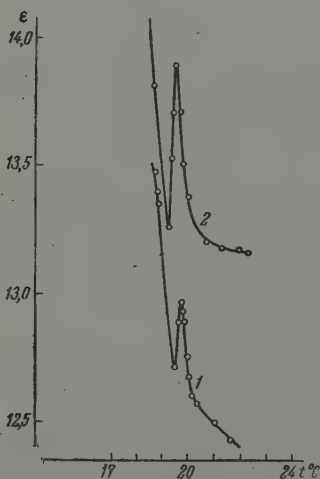


Рис. 9. Диэлектрическая проницаемость в критической точке и областях, примыкающих к ней, при  $c = 53,05$  вес. % нитробензола и частоте 5 кГц: 1 — для чистой системы, 2 — для той же системы с примесью 0,9% этилового спирта

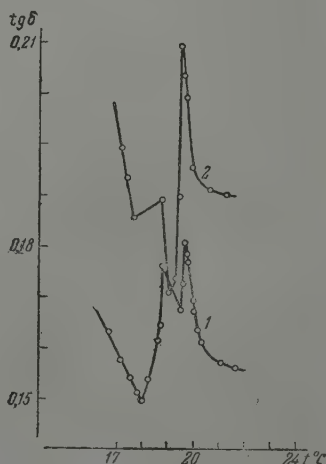


Рис. 10. Тангенс угла потерь в критической точке и областях, примыкающих к ней, при  $c = 53,05$  вес. % нитробензола и частоте 5 кГц: 1 — для чистой системы, 2 — для той же системы с примесью 0,9% этилового спирта

рических параметров после расслаивания количественно и качественно различно для различных концентраций.

При изучении влияния примесей на поведение диэлектрических свойств вещества в критической области установлено, что введение малых доба-

вок (доли процента) поверхностноактивных веществ резко изменяет величину относительных экстремумов диэлектрических параметров вещества в критической области, смещает положение критической точки\* и несколько увеличивает, «размывает», величину критической области.

Влияние примесей более заметно на низких (звуковых) частотах и для системы, имеющей концентрации нитробензола больше критической.

Изучение поведения диэлектрических параметров подобных систем после расслаивания, особенно при наличии поверхностноактивных примесей, позволит лучше познать законы и молекулярный механизм образования, устойчивости и разрушения эмульсий, что представляет большой практический интерес.

### Выводы

Исследовалось поведение диэлектрической проницаемости и потерь для системы нитробензол — гептан в критической области расслаивания, в зависимости от концентрации, температуры, частоты поля и наличия примесей.

Показано поведение диэлектрической проницаемости и потерь до и после расслаивания, при концентрациях нитробензола больше и меньше критической.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Воронежский сельскохозяйственный  
институт

Поступила  
30.VII.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко и К. В. Архангельский, Ж. физ. химии, 33, 230, 1959.
2. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, 21, 1461, 1947.
3. В. К. Семенченко, Кристаллография, 2, 145, 1957.
4. Сб. «Применение ультразвука к исследованию вещества», Изд-во МОПИ, М., стр. 51, 1956.
5. В. К. Семенченко и М. Азимов, Ж. физ. химии, 29, 1342, 1955; 30, 1821; 1956, 30, 2228, 1956.
6. В. К. Семенченко и Е. А. Давидовская, Ж. общ. химии, 4, 632, 1934.
7. Е. Л. Зорина и В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, 33, 523, 1959.
8. В. К. Семенченко и Ягунов, Ж. физ. химии, 32, 121, 1958.
9. Сб. «Физика диэлектриков», Тр. второй Всесоюзной конференции по физике диэлектриков, Изд-во АН СССР, стр. 49, М., 1960.

### DIELECTRIC CONSTANT AND LOSSES IN THE CRITICAL REGION OF SEPARATION OF BINARY LIQUID SYSTEMS

V. K. Semenchenko and K. V. Arkhangel'skii (Moscow)

#### Summary

The behavior of the dielectric constant and losses of the system nitrobenzene — heptane in the critical region of separation has been studied with respect to the concentration, temperature, field frequency and the presence of impurities. The behavior of the dielectric constant and losses has been shown before and after separation, at nitrobenzene concentrations greater and lower than the critical.

\* Влияние малых примесей на критические явления рассмотрено ранее [6—7], на поведение диэлектрических параметров системы в критической области — впервые [9].

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО  
ИССЛЕДОВАНИЯМЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ХЕМОСОРБЦИИ ГАЗОВ НА МЕТАЛЛАХ МЕТОДОМ  
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. И. Лыгин, Н. Н. Кавтарадзе и Е. Г. Борескова

Применение инфракрасной спектроскопии при исследовании поверхностных соединений металлов ограничивается методическими затруднениями, связанными с необходимостью приготовления специальных образцов металла, мало рассеивающих и мало поглощающих инфракрасное излучение и дающих на пути луча большое количество поверхностной раздела, покрытых слоем исследуемых химических групп.

Оказалось возможным получение спектра поверхностных соединений при многократных отражениях луча инфракрасного излучения от металлических зеркал [1,2]. Большое распространение получил метод приготовления объектов путем нанесения металла на инертный носитель аэросил [3—6] или окис алюминия [7]. Интерес к исследованию хемосорбции на таких образцах обусловлен широким использованием их в качестве катализаторов. Образцы для спектрального исследования изготавливаются пропиткой носителя водным раствором соли металла, разлагаемой при повышенных температурах до окисла с последующим восстановлением до металла в атмосфере водорода. Все эти операции производятся обычно в специальных вакуумных кюветах. Пропитанный солью порошок носителя удерживается в кювете на подложке из материала, прозрачного в инфракрасной области.

Указанный метод, однако, обладает рядом недостатков. Материал подложки иногда взаимодействует с вводимыми в кювету газами и самим металлом и не допускает обработки образца выше  $500^{\circ}$ . Во избежание спадания порошка подложка укрепляется в горизонтальном положении, вследствие чего приходится изменять оптическую систему монохроматора для получения вертикального хода луча. Наконец, сильное рассеивание инфракрасного излучения порошкообразным носителем уменьшает пропускание образцов до 2—4% и значительно уменьшает разрешение и избирательность спектров, что затрудняет расшифровку структуры поверхностных соединений.

Образцы с уменьшенным рассеянием инфракрасной радиации могут готовиться пропиткой пористого стекла солями металлов [8]. Однако сильное собственное поглощение пористого стекла не позволяет использовать эти образцы для исследования поверхностных соединений в области спектра ниже  $2000\text{ см}^{-1}$ . Все эти недостатки в значительной степени могут быть исключены при использовании образцов в виде тонких дисков, приготовленных прессованием под большим давлением порошка носителя, пропитанного солью металла. Прессование уплотняет частицы порошка и в значительной степени снижает рассеяние инфракрасного излучения. Однако в приготовленных таким образом объектах создается опасность блокировки значительной части поверхности металла, что требует определения оптимальных условий прессования и обработки.

В настоящей работе описан разработанный нами простой метод приготовления для спектральных исследований образцов металла на аэросиле, позволяющий получать объекты с сильно развитой поверхностью металла и уменьшенным рассеиванием инфракрасного излучения. В качестве примера приведен способ приготовления для спектрального исследования образцов палладия на аэросиле.

Носителем являлся высокодисперсный кремнезем аэросил с площадью поверхности  $170\text{ м}^2/\text{г}$ . Обычно на поверхности аэросила имеются органические радикалы, химически связанные с поверхностными атомами и дающие интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний групп СН. Для их удаления аэросил прокаливался в течение 6 час. при  $500\text{—}600^{\circ}$ . Аэросил пропитывался водным раствором соли  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Навеска соли бралась с расчетом получения в конечном продукте желаемой концентрации металла. Пропитанный солью аэросил медленно высушивался при  $70^{\circ}$  и прессовался в пресс-форме, сходной с описанной в работе [9]. Диаметр пуансонов пресс-формы составляет  $28\text{ мм}$ . Пресс-форма изготовлялась из углеродистой стали марки У-10, закаливалась до твердости 62—65 по Роквеллу и вы-

держивала нагрузку до  $150 \text{ кг/мм}^2$ . Для исключения возможности повреждения диска между матрицей и пуансоном приложена резиновая прокладка, поднимающая верхний пуансон на 2 мм над спрессованным диском при снятии давления с пресс-формы. Для приготовления дисков брали 100 мг порошка аэросила. Прессование осуществлялось при давлении  $25 \text{ кг/мм}^2$ . Разложение соли производилось нагреванием образца до  $300^\circ$  в течение 6 час. и откачкой до  $10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$  в вакуумной кювете, описанной нами в работе [10]. Восстановление до металла осуществлялось при  $300^\circ$  трехкратным напуском водорода до давления 5—10 мм рт. ст. с последующей откачкой при  $300^\circ$ . Тренировка образца в вакууме  $10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$  при  $300^\circ$  осуществлялась не менее трех часов. Съемка спектра производилась при комнатной температуре. Пропускание приготовленных таким образом образцов в области  $2000 \text{ см}^{-1}$  составляло около 10%.

Рентгенографическое изучение образцов, проведенное Н. А. Шишаковым, показало, что палладий, нанесенный на аэросил, находится в виде кристаллов с нормальной границентрированной кубической решеткой (с постоянной  $a = 2,88$ ). Средний размер кристаллов металла, рассчитанный по расширению рентгеновских линий, равен 140 Å.

Хемосорбционные свойства полученных образцов были изучены методом натекания СО. При расчете поверхности палладия использовалась средняя величина элементарной кристаллографической площадки поверхностного атома палладия, равная  $8,33 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , и предполагалось, что каждый поверхностный атом палладия связывается с одной молекулой СО. Вычисления показали, что величина поверхности металлического палладия для образца состава 90%  $\text{SiO}_2$  и 10% Pd равна  $5,1 \text{ м}^2$  на 1 г навески образца, а средний размер стороны куба кристалла палладия составляет 100 Å. Отсюда следует, что поверхность, рассчитанная на 1 г металла, равна  $51 \text{ м}^2$ .

Электронно-микроскопические снимки образцов на просвет позволяют непосредственно наблюдать на фоне частиц аэросила, слабо рассеивающих электроны, более плотные образования размером порядка 100 Å.

Соответствие размеров кристаллов, полученных различными методами, указывает на отсутствие блокировки и полную доступность поверхности кристаллов палладия для хемосорбирующихся молекул. С увеличением давления прессования блокировка поверхности металлического Pd увеличивается. Так, при увеличении давления от 25 до  $125 \text{ кг/мм}^2$  величина поверхности уменьшается от  $5,1$  до  $3,1 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Приготовленные таким образом объекты использовались нами для исследования строения соединений СО на поверхности палладия и для изучения поверхностных реакций с  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ .

Академия наук СССР  
Институт физической  
химии

Поступила  
15.VII.1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. A. Francis, A. H. Ellison, J. Opt. Soc. America, 49, 131, 1959.
2. H. L. Pickering, H. C. Eckstrom, J. Phys. Chem., 63, 512, 1959.
3. R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, J. Phys. Chem., 60, 194, 1956.
4. W. A. Pliskin, R. P. Eischens, J. Chem. Phys., 24, 482, 1956.
5. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, Advances Catal., 9, 662, 1957.
6. A. C. Yang, C. W. Garland, J. Chem. Phys., 61, 1504, 1959.
7. C. W. Garland, J. Chem. Phys., 63, 1424, 1959.
8. L. H. Little, J. Chem. Phys., 63, 1616, 1959.
9. R. S. McDonald, J. Phys. Chem., 62, 1168, 1958.
10. Н. Н. Кавтарадзе и В. И. Лыгин, Ж. физ. химии, 34, 462, 1960.

## TECHNIQUE OF SPECIMEN PREPARATION IN INFRARED STUDIES OF THE CHEMISORPTION OF GASES ON METALS

V. I. Lygin, N. N. Kavtaradze and E. G. Boreskova (Moscow)

### Summary

A method of preparing specimens in the form of discs of compressed aërosol powder coated with metal for the spectral analysis of chemisorption of the latter has been described.



# ЭЛЕКТРОННЫЙ ПРОЦЕНТМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ И ЗАПИСИ ВЕЛИЧИН ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ СОПРОТИВЛЕНИЙ $z=r+jx$ ИЛИ ПРОВОДИМОСТЕЙ $y=g+jb$ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В. А. Ребен

Точное измерение абсолютных величин и изменений электропроводности растворов электролитов имеет важное значение при проведении многих физико-химических исследований. Распространенные до сих пор классические методы измерения электропроводности при помощи моста Кольрауша устарели и в условиях современного развития электроники не могут полностью удовлетворить экспериментатора.

В области технических измерений в последнее время все большее распространение получают мостовые схемы с неполной компенсацией [1, 2], на выходе которых имеются процентметры. Представляет поэтому интерес использовать эти достижения и в области физико-химических исследований.

Прибор состоит из низкочастотного генератора, особой токостабилизирующей измерительной схемы и фазочувствительных активно-реактивных индикаторов (рис. 1).

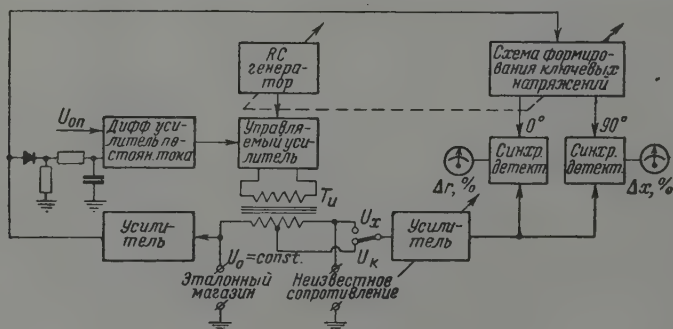


Рис. 1. Блок-схема электронного процентметра RC

Измерительная схема работает в двух режимах — при последовательном и компенсационном включении эталонного и измерительного элементов. В обоих случаях в отличие от распространенных последовательных и мостовых схем поддерживается постоянным не общее напряжение питания, а напряжение на одном элементе схемы (на одном плече моста). Такая схема имеет одно существенное преимущество — выходное напряжение зависит линейно от сопротивления или проводимости.

Рассмотрим работу такой схемы (рис. 1). Переменное напряжение подается в схему через разделительный трансформатор  $T_u$ , вторичная обмотка которого имеет две строго симметричные секции. Нормальный и измерительный элементы, одни клеммы которых заземляются, включаются последовательно. В случае равенства нормального и измерительного элементов напряжение в средней точке трансформатора относительно земли будет равно нулю. Напряжение на нормальном элементе поддерживается постоянным автоматически при помощи цепи обратной связи, воздействующей на напряжение питания моста. В случае чисто активных или реактивных сопротивлений, при условии  $U_0 = \text{const}$  и  $R_0 = \text{const}$ , ток в измерительной цепи  $i = \text{const}$  и, следовательно, напряжение на измерительном элементе, а также на выходе моста будет линейно зависеть от  $R_x$ :

$$U_x = iR_x = \frac{R_x}{R_0} U_0 = \text{const } R_x; \quad U_k = \frac{U_0 + U_x}{2}.$$

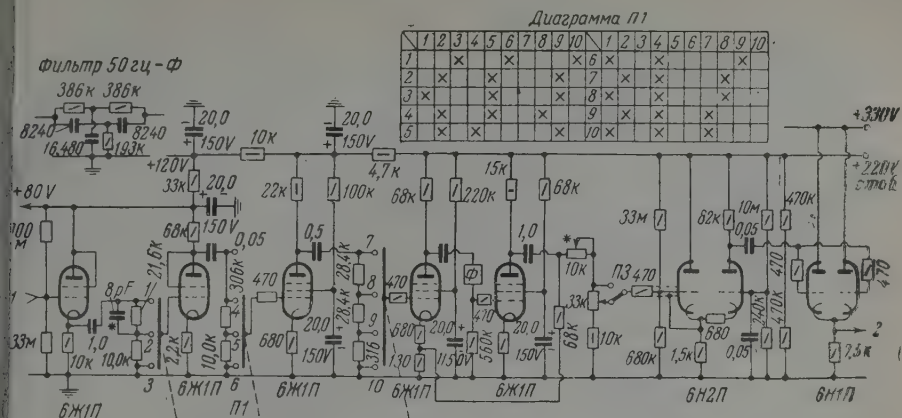


Рис. 2. Схема измерительного усилителя

В случае перемены местами  $R_0$  и  $R_x$  схема будет работать при условии  $U_x = \text{const}$ , что дает линейную зависимость между

$$U_0 = \frac{Y_x}{Y_0} U_x = \text{const } Y_x$$

или

$$U_0 = \frac{C_x}{C_0} U_x = \text{const } C_x.$$

Таким образом, имеется возможность измерять по линейной шкале как сопротивления, так и проводимости и емкости.

Вход усилителя может быть подключен или на неизвестное сопротивление (последовательная схема со стабилизацией тока) или на среднюю точку трансформатора (мостовая схема со стабилизацией тока в измерительной цепи).

В основном используется мостовая схема, обеспечивающая большую точность, однако в случае отсутствия компенсации мостовой схемы по фазовому углу появляется дополнительная погрешность измерений. При чисто активном и реактивном сопротивлениях измеряемое сопротивление может изменяться в течение опыта в любых пределах.

Но в том редком случае, когда в течение опыта изменяется и фазовый угол в больших пределах, следует пользоваться последовательной схемой.

Для сохранения погрешности в пределах  $\pm 1\%$  некомпенсированный фазовый угол не должен превышать  $5^\circ$  для мостовой схемы.

Принципиальная схема электронного усилителя приведена на рис. 2. Усилитель состоит из семи каскадов. В первом каскаде (Л1), в целях повышения входного сопротивления использован катодный повторитель. Второй каскад выполнен для обеспечения минимальных внутренних шумов на лампе 6Ж11П в триодном включении. Следующие три каскада (Л3 — Л5) усилителя, охваченные отрицательной обратной связью, выполнены на пентодах. Этим обеспечиваются малые фазовые искажения и стабильное усиление. Накал первых трех каскадов питается постоянным током. Л6 — двойной триод 6Н2П в каскадном включении, что уменьшает фазовые искажения при плавном регулировании усиления на входе Л6. Выходной каскад Л7 — катодный повторитель, который питается от нестабилизированного напряжения.

Регулирование усиления производится переключателем, цепи которого включены в три каскада. Каждая ступень — 10 дБ, общий диапазон — 80 дБ. Делители напряжения скорректированы малыми емкостями для уменьшения фазовых сдвигов.

В тракт усиления включен узкополосный фильтр 50 Гц, который позволяет работать с облегченной экранировкой входных цепей. Вносимые фильтром фазовые сдвиги устраняются отчасти отрицательной обратной связью.

Генератор RC (рис. 3) собран на лампе Л15 по обычной схеме с мостом Вина. В качестве инерционного нелинейного сопротивления, служащего для стабилизации амплитуды переменного напряжения, применяется термистор типа Т8Д. Генератор настроен на частоты 159, 1 590 и 15 900 Гц. Схема стабилизации напряжения на эталонном сопротивлении приведена также на рис. 3. Измерительная схема разделена катодными повторителями (Л8 — 6Н2П), что повышает входное сопротивление схемы, а также дает возможность компенсировать паразитную емкость соединительных кабелей, экраны которых присоединяются к катодам Л8. С левого катода Л8 перемен-

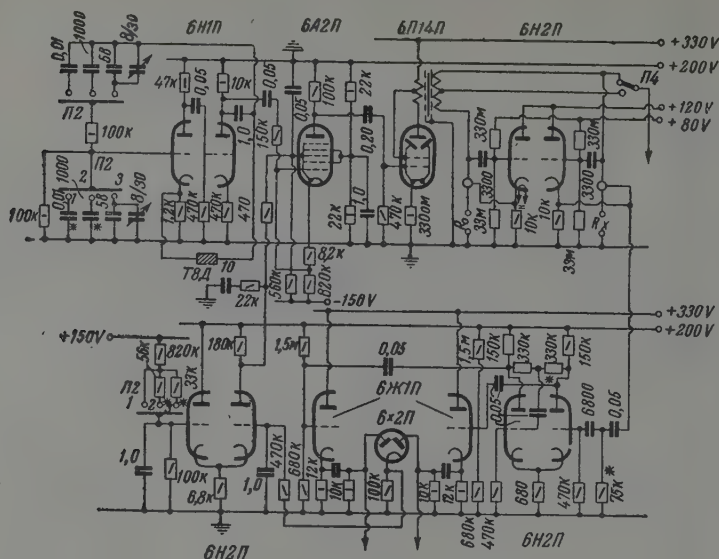


Рис. 3. Схема автоматически регулируемого генератора RC

ное напряжение поступает на двухкаскадный усилитель базового напряжения (лампы Л9 и Л10). Л9 работает в качестве усилителя — фазоинвертора, Л10 — в режиме катодного повторителя.

С катодных повторителей усиленное напряжение  $U_0$  поступает на две схемы — на выпрямитель Л11 и на фазосдвигающие цепи схемы формирования ключевых напряжений синхронных детекторов. Выпрямленное двойным диодом Л11 постоянное напряжение сравнивается при помощи дифференциального усилителя на лампе Л12 с опорным напряжением. В случае равенства этих напряжений изменяется напряжение на третьей сетке гектода Л13, что вызывает уменьшение или увеличение переменного напряжения на сетке выходной лампы Л14, тем самым стабилизацию напряжения на эталонном сопротивлении  $R_0$ . Улучшение переходного процесса следящей системы достигается при помощи корректирующих цепей типа RC на сетке и аноде лампы Л12.

Схема формирования ключевых напряжений синхронных детекторов приведена на рис. 4. Для настройки фазовых соотношений, а также для получения повернутого на  $90^\circ$  ключевого напряжения на выход лампы Л10 включены фазосдвигающие цепи. Далее скорректированные по фазе напряжения поступают на диодные ограничители, усилители RC на лампе Л16 и триггеры Шмита на лампах Л17 и Л18. Ключевые напряжения получаем с анодов триггеров Шмита.

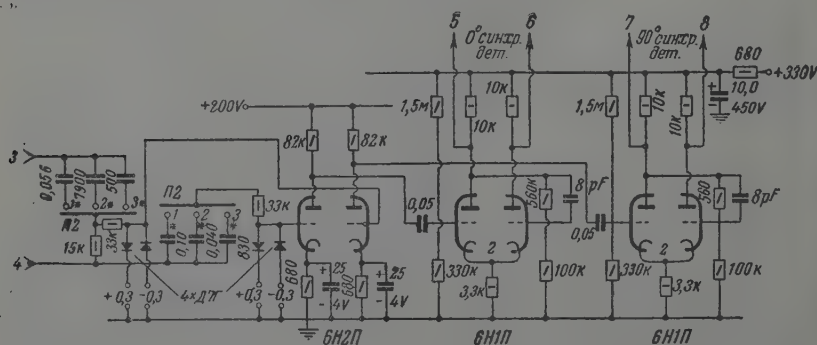


Рис. 4. Схема формирования ключевых напряжений синхронных детекторов



2. Пределы измерения емкостей от 100 до 100  $\mu\text{F}$ .
  3. Пределы чувствительности процентметра:  $\pm 100, \pm 30, \pm 10, \pm 3, \pm 1, \pm 0,3, \pm 0,1, \pm 0,03, \pm 0,01\%$  (полная шкала).
  4. Частоты внутреннего генератора: 159, 1590, 15900  $\text{гц}$  ( $\omega = 10^3, 10^4, 10^5$ ).
  5. Напряжение на эталонном и измерительном объекте 0,5 В.
  6. Точность измерений: абсолютная точность определяется точностью эталонного магазина до  $\pm 0,1\%$ , относительная точность процентметра —  $\pm 1,5\%$  от полного отклонения. В случае измерения малых емкостей точность несколько снижается.
- Автор благодарит В. А. Пальма, принимавшего участие в разработке прибора, и К. М. Ёква, А. Д. Ягосильда и Т. Г. Лутсара за помощь в конструировании и изготовлении прибора.

Тартуский  
университет

Поступила  
28.VII.1960.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Селибер, С. Г. Рабинович и М. Б. Миц, Универсальные процентные мосты постоянного тока, Измерит. техника, № 7, 35, 1959.
2. Ein Impedanz-Vergleichsgerät für die Serienfertigung, Elektronik, No 8, 257, 1959.

#### ELECTRONIC PERCENTMETER FOR MEASURING AND RECORDING CHANGES IN RESISTANCE $Z=R+ jX$ OR CONDUCTIVITY $Y=G+ jB$ OF ELECTROLYTES AND SEMICONDUCTORS

V. A. Reeben (Tartu)

#### Summary

An electronic instrument has been devised for automation of physicochemical investigations based on electroconductivity and impedance measurements. The instrument is equipped with phase sensitive active-reactive percentimeters, permitting the connection of electronic recording potentiometers. It is distinguished by the use of a special bridge circuit with voltage stabilization on one of its arms, owing to which linear percent-meter scales are obtained with respect to resistance or conductivity.



## ПОЛУАВТОМАТИЗАЦИЯ ИЗМЕРЕНИЯ НА ОБЪЕМНОЙ АДСОРБЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ

М. Смишек, С. Черны и И. Минаржова

Установление равновесия при адсорбции газов и паров на пористых телах продолжается долго, особенно в области капиллярной конденсации. В этой области необходимо точно поддерживать постоянное давление в системе, чтобы не произошло искаженные формы гистерезисной петли изотермы адсорбции. Пока нам известна только одна попытка [1] заменить автоматическим компенсатором кропотливую и чувствительную к ошибкам ручную манипуляцию поддержания постоянного давления. Автор [1] сконструировал автоматическую объемную адсорбционную установку, которая предназначена только для определения величины поверхности адсорбентов по методу БЭТ.

Нами сконструировано автоматическое устройство, присоединяемое к объемной адсорбционной установке обыкновенного типа (рис. 1). Его действие основано на компенсации падения давления в системе при адсорбции уменьшением объема путем введения малых количеств ртути в бюретку из шприца, поршень которого перемещается электромотором. Электромотор приводится в движение при помощи электронного реле в момент соприкосновения уровня ртути в коротком плече  $v$ -манометра с кончиком впаянного нулевого контакта (т. е. когда давление в системе падает) и выключается, когда уровень ртути опускается ниже контакта (т. е. когда восстановилось начальное давление). При десорбции происходит компенсация возрастающего давления в системе путем насыщения ртути из бюретки в шприц вследствие обратного хода электромотора. Кроме этой маностатической функции, устройство контролирует время, прошедшее от последнего впуска (или же выпуска) ртути в бюретку; если давление в системе не изменяется в течение определенного времени, величину которого задают заблаговременно, включается сигнал, уведомляющий экспериментатора об установлении равновесия.

Вал редуктора электромотора (рис. 1) вращается с малой скоростью (3 об/мин). Гайка 2 упирается в шток поршня 3 стеклянного шприца 4 и толкает его вперед; при вращении вала в противоположную сторону поршень выдвигается давлением ртутного столба в бюретке. К гайке прикреплен ограничитель 5, замыкающий в крайних положениях поршня контакты 6 или 7, тем самым останавливающий мотор. Шприц присоединен к адсорбционной установке при помощи стеклянной трубки, снабженной двухходовым краном 8, позволяющим соединить шприц или с бюреткой, или с резервуаром 9. Этот кран замыкает одновременно контакты 10 и 11 ( $K_2$  и  $K_5$ ), либо 10 и 12 ( $K_3$  и  $K_4$ ) (рис. 1 и 2), замыкаяющие соответствующие цепи электрической схемы. Другая пара контактов впаяна в стенки манометра: контакт 13 ( $K_1$ ) заземлен, а контакт 14 ( $K_2$ ) определяет нулевой уровень ртути при измерении давления и путем замыкания или размыкания электрической цепи через ртуть включает или выключает ход автомата.

Работой автомата управляет триод  $E_1$  (рис. 2), анодный ток которого возбуждает реле с параллельно включенным конденсатором. При подъеме ртути в манометре до контакта 14 ( $K_2$ ) включается цепь, подающая на сетку электронной лампы отрицательный потенциал из сеточной батареи, и вследствие падения анодного тока реле  $A$  отпускает. Реле  $A$  управляет при помощи своего контакта  $a_1$  ходом мотора; в соответствии с установкой переключателя  $\Pi$  в положение «адсорбция» или «десорбция» включает мотор или при отпуске реле  $A$  (адсорбция) или при его возбуждении (десорбция). Одновременно переключатель  $\Pi$  придает мотору нужное направление вращения. За промежуток времени, прошедшим от последнего впуска или выпуска ртути из бюретки, следит реле замедления  $B$ , включающееся при помощи контакта  $a_2$ . Переключатель  $\Pi$  замыкает цепь в реле  $B$ , если не работает мотор, двигающий поршень в шприце; при включении мотора замедляющий механизм реле возвращается в начальное положение. Как только от последнего включения мотора прошло время, заданное стрелкой на шкале, реле  $B$  включает при помощи контакта  $b_1$  сигнальный свет и звонок.

Из-за ограниченного объема шприца поршень иногда приходится возвращать назад (при десорбции — вперед). Это осуществляется автоматически в перерыве после завершения измерения данной точки поворотом крана 8 в положение, при котором шприц соединен с резервуаром ртути, а контакты  $K_3$  и  $K_5$  замыкают цепь реле  $B$ . Контакт  $b_2$  включает мотор, полярность которого изменяется включением контактов  $b_3$  и  $b_4$ , так что мотор вращается в обратном направлении. Мотор работает, пока поршень не дойдет до соответствующего крайнего положения; при этом контакт  $K_6$  или же  $K_7$  замыкает цепь реле  $\Gamma$ , выключающее мотор при помощи контакта  $a_1$ . Затем реле  $B$  через контакты  $b_5$  и  $b_1$  выключает автомат; контакт  $b_5$  выключает сигнальное устрой-

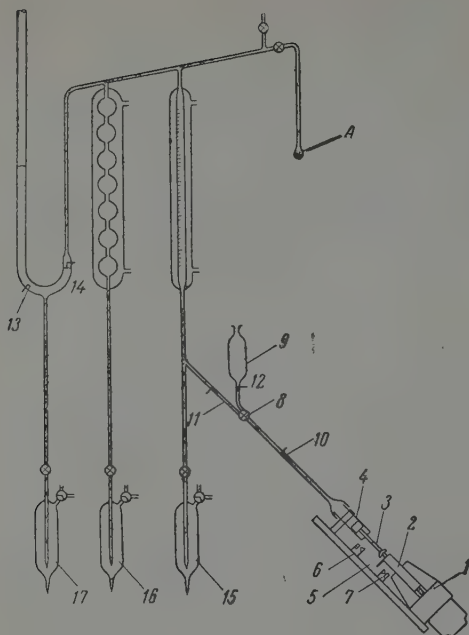
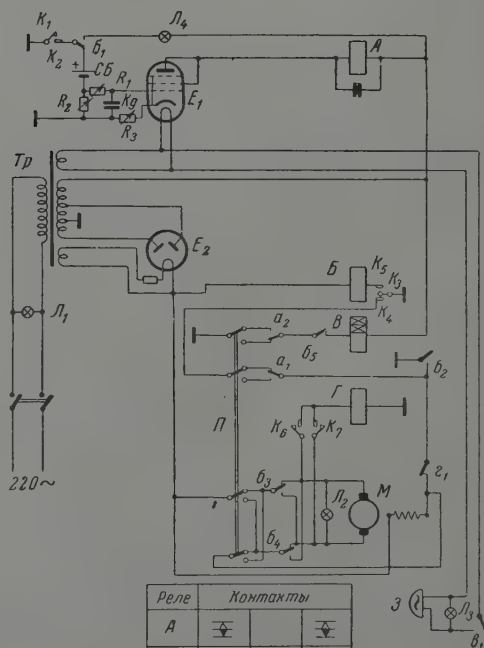


Рис. 1. Общая схема автоматического устройства и его присоединения к адсорбционной установке: 1 — электромотор; 2 — нагнетательная гайка; 3 — поршень с ручкой; 4 — шприц; 5 — плечо, останавливающее при помощи контакта 6 или 7 электромотор в крайних положениях поршня в шприце; 6, 7, 10—14 — контакты; 8 — двухходовой кран; 9 — резервуар ртути для шприца; 15—17 — резервуары ртути для бюреток и манометра; А — сосудик с адсорбентом

Рис. 2. Схема электрического оборудования автомата. А, Б, Г — реле; В — реле замедления; а, б — контакты соответствующих реле;  $E_1$  — электронная лампа EBL-21;  $E_2$  — выпрямительная ртутная разрядная лампа TESLA 367; Тр — трансформатор 220/220; 2×24; 6,3; 1,8 В;  $L_1$  —  $L_4$  — сигнальные лампы; З — звонок; М — электромотор; П — переключатель адсорбции (десорбции) четырехместный с двумя положениями; СБ — сеточная батарея;  $R_1$  —  $R_3$  — сопротивления ( $R_1 = 2\text{ M}\Omega$ ;  $R_2 = 2\text{ M}\Omega$ ;  $R_3 = 1000\ \Omega$ ); Кд — конденсатор (4μF);  $K_1$  —  $K_7$  — контакты



Реле	Контакты		
А			
Б			
В			
Г			

ство, контакт  $b_1$  вместо лампы  $E_1$  включает лампу тлеющего разряда  $L_4$ , которая служит индикатором нулевого положения уровня ртути в манометре. Автомат приводит снова в действие переключением двухходового крана 8 в положение, соединяющее шприц с бюреткой.

Чтобы случайное колебание ртути в манометре не мешало действию автомата, к сетке электронной лампы присоединена цепь  $R - C$ , состоящая из конденсатора  $Kd$  и сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$ .

Скорость адсорбции (десорбции) в начале измерения каждой точки изотермы существенно превышает скорость процесса в течение дальнейшего устанавливания равновесия. Изменение давления компенсируется в системе вручную. Через несколько минут, когда скорость процесса уменьшилась, переключением крана 8 в положение, соединяющее шприц с бюреткой, включают автомат, который проводит всю дальнейшую работу и сообщает сигналом о достижении равновесия. Скорость движения ртути в бюретке, объем бюретки и шприца и замедление реле  $B$  надо выбирать, имея в виду прежде всего свойства изучаемых адсорбентов. Например, при измерении низкотемпературной адсорбции азота на активных углях на установке в нашей лаборатории (суммарный объем бюретки около 400 мл) скорость движения ртути в бюретке (объемом в 3,04 мл) составляет 0,48 мл в мин. и для замедления реле  $B$  вполне достаточна величина около 4 мин.

Научно-исследовательский  
институт воздухотехники  
Чехословакия

Поступила  
10.IX.1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Schlosser, Chem. Ingr-Techn., 31, 799, 1959.
2. M. Smíček, S. Černý, J. Minářová, Chem. listy, 54, 258, 1960.

#### DEVICE FOR SEMI-AUTOMATIC MEASUREMENT OF ADSORPTION BY THE VOLUMETRIC METHOD

*M. Smíček, S. Černý and J. Minářová (Czechoslovakia)*

#### Summary

An automatic device has been constructed that can be attached to an ordinary volumetric adsorption apparatus to maintain constant pressure in the system during a period in which the adsorption equilibrium of the point in question on the isotherm is being established. The desired pressure is set manually and is then maintained automatically by adding (adsorption) or removing (desorption) small portions of mercury to (or from) the burette by means of a syringe driven by motor, which is actuated by a contact in the zero-level of mercury manometer. Besides this manostatic function the device follows up the interval passing from the last input (outlet) of mercury into (from) the burette; if the pressure does not change during an interval the length of which is determined beforehand from experience, a signal is switched on which informs the worker that the equilibrium has been attained.

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ИЗУЧЕНИЯ АДсорбЦИИ НА ВЕЩЕСТВАХ С МАЛЫМИ УДЕЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

*В. И. Шимулис и В. М. Грязнов*

При исследованиях адсорбции на веществах с малыми удельными поверхностями используется метод натекания через капилляр (см., например [1, 2]). Необходимая для определения адсорбированного количества величина — скорость натекания — определяется без труда только в том случае, когда можно пренебречь адсорбцией на стенках аппаратуры. Определение скорости натекания паров углеводородов осложнено тем, что их адсорбция на стекле часто соизмерима с количеством молекул в газовой фазе.

Скорость натекания паров углеводородов может быть вычислена по формуле Кнудсена [3], если прохождение через капилляр имеет характер молекулярного потока. Согласно [4], это осуществляется при  $\alpha p < 100$ , где  $\alpha$  — диаметр капилляра и  $p$  — давление в резервуаре, из которого происходит натекание. Метод требует измерения давления в резервуаре и точной калибровки капилляра.

Непосредственное экспериментальное определение скорости натекания, например путем вымораживания прошедших через капилляр паров углеводорода и взвешивания конденсата, связано с очень длительными опытами, так как скорость натекания должна быть достаточно малой, чтобы успело установиться адсорбционное равновесие.

Более удобным оказался метод определения скорости натекания по кривым зависимости давления в адсорбционном сосуде от времени натекания, которые далее называются кривыми натекания. Для этого находят кривую натекания данного вещества в откачанный до  $1 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. адсорбционный сосуд без адсорбента. Это необходимо делать даже при известной скорости натекания — для внесения в результаты опытов с адсорбентом поправки на адсорбцию на стекле.

Предлагаемый метод расчета позволяет определить скорость натекания только по одной кривой натекания, если известна константа, характеризующая взаимодействие материала сосуда с данным адсорбентом. Для сосудов из молибденового стекла и нескольких углеводородов эти константы приведены ниже. Если же такая константа неизвестна, то для ее нахождения достаточно провести еще одно натекание в сосуд из того же материала, что и адсорбционный сосуд, но отличающийся от него по объему и величине внутренней поверхности. Объемы обоих сосудов могут быть найдены одним из обычных способов. Данный метод определения скорости натекания не требует знания истинной поверхности адсорбционных сосудов, степени цилиндричности капилляра и его диаметра, а также не связан с условиями молекулярного потока и измерениями давления в резервуаре, из которого ведется натекание.

Кривые натекания паров ряда изученных нами углеводородов (бензол, циклогексен, циклогексадиен-1, 3) в сосудах из молибденового стекла имеют линейные участки. Для линейного участка кривой натекания

$$t = A + Bp, \quad (1)$$

где  $t$  — время с начала натекания и  $p$  — давление в адсорбционном сосуде в момент времени  $t$ .

Можно показать, что при этих условиях изотерма адсорбции паров на стенках сосуда также имеет линейный участок.

Действительно,  $N_0$  — общее количество молекул, поступивших в адсорбционный сосуд, равно сумме количеств адсорбированных молекул  $N_c$  и находящихся в газовой фазе  $N_r$ :

$$N_0 \equiv tw = N_c + N_r,$$

где  $w$  — скорость натекания.

Количество молекул в газовой фазе определяется по газовому закону:

$$N_r = Np/RT = mrv,$$

где  $m = N/RT$ ,  $N$  — число Авогадро.

Следовательно, количество адсорбированных молекул равно

$$N_c = wt - mrv, \quad (2)$$

и для линейного участка кривой натекания в соответствии с (1)

$$N_c = wA + wBp - mrv, \quad (3)$$

или, введя коэффициенты линейного участка изотермы адсорбции

$$\begin{aligned} a &= wA, \\ b &= wB - mv, \end{aligned} \quad (4)$$

получим:

$$N_c = a + bp. \quad (5)$$

Коэффициенты  $a$  и  $b$  относятся ко всей поверхности стекла. Легко показать, что отношение этих коэффициентов не будет зависеть от величины поверхности стекла, и константа

$$L = \frac{b}{a} \quad (6)$$

будет характеризовать данную пару адсорбент — адсорбат. Решая уравнения (4) и используя (6) для скорости натекания, получаем

$$w = \frac{mv}{B - AL}. \quad (7)$$

Таким образом, если известно  $L$ , то, имея кривую натекания в стеклянный сосуд, можно рассчитать скорость натекания по формуле (7), и, если нужно, построить изотерму адсорбции на стекле, пользуясь формулой (2).

Константу  $L$  можно определить, проведя натекание данного углеводорода с одной и той же скоростью в два сосуда, изготовленные из стекла одного сорта, имеющие объемы  $v_1$  и  $v_2$  и отличающиеся по величине поверхности.

В этом случае вследствие равенства скоростей натекания

$$\frac{v_1}{B_1 - A_1 L} = \frac{v_2}{B_2 - A_2 L},$$

и отсюда

$$L = \frac{v_2 B_1 - v_1 B_2}{v_2 A_1 - v_1 A_2}. \quad (8)$$

В табл. 1 приведены значения  $L$  для адсорбции паров бензола, циклогексена и циклогексadiens-1,3 на молибденовом стекле.

Таблица 1

Значения  $L$  для линейных участков кривых натекания некоторых углеводородов в сосуды из молибденового стекла

Углеводород	Интервал давлений, отвечающий линейному участку кривой натекания, $p \cdot 10^3$ мм рт. ст.	$L^{-1}$ , мм рт. ст.
Бензол	6,0÷10,5	294±10
Циклогексен	2,4÷10,3	249±8
Циклогексadiens-1, 3	3,86÷7,2	176±10

Для повышения точности определения  $L$  можно проводить натекания с постоянной скоростью последовательно в несколько сосудов, отличающихся величиной поверхности и объемом. Если число таких сосудов  $n$ , то получим  $\frac{n!}{2(n-2)!}$  значений  $L$  по общей формуле

$$L_{ij} = \frac{v_j B_i^* - v_i B_j}{v_j A_i - v_i A_j}. \quad (9)$$

Таким образом, константа  $L$  может быть определена с высокой степенью точности, если взять среднее из полученных значений  $L_{ij}$ .

Если на кривой натекания в стеклянный сосуд нет ясно выраженного линейного участка, что наблюдалось для паров циклогексена, то скорость натекания может быть определена следующим образом. Пусть проведено натекание с искомой скоростью  $w_x$  в сосуд, имеющий объем  $v_x$ , и два натекания с одной и той же скоростью  $w$  в два разных сосуда, имеющих объемы  $v_1$  и  $v_2$ . Если  $N_x^i$ ,  $N_1^i$  и  $N_2^i$  — числа адсорбированных молекул при давлении  $p_i$  на стенках сосудов объемов  $v_x$ ,  $v_1$  и  $v_2$  соответственно, то при условии пропорциональности адсорбированных количеств



поверхностям сосудов

$$\frac{N_x^i}{N_1^i} = \frac{N_x^j}{N_1^j} \text{ и } \frac{N_x^i}{N_2^i} = \frac{N_x^j}{N_2^j}, \quad (10)$$

где  $N_x^i$ ,  $N_1^i$  и  $N_2^i$  — количества молекул, адсорбированных на стенках тех же сосудов при давлении  $p^i$ . Обозначая через  $t_1^i$  и  $t_2^i$  времена, соответствующие на кривых натекания в сосуды объемов  $v_1$  и  $v_2$  давлению  $p^i$  и через  $t_1^j$  и  $t_2^j$  — давлению  $p^j$ , и учтя (2), из (10) получаем:

$$\frac{N_x^i}{t_1^i w - m v_1 p^i} = \frac{N_x^j}{t_1^j w - m v_1 p^j}, \quad (11)$$

$$\frac{N_x^i}{t_2^i w - m v_2 p^i} = \frac{N_x^j}{t_2^j w - m v_2 p^j}. \quad (12)$$

Из уравнений (11) и (12) можно получить следующее выражение для скорости натекания:

$$w = m \frac{v_1 (t_2^j p^i - t_2^i p^j) + v_2 (t_1^j p^i - t_1^i p^j)}{t_1^i t_2^j - t_1^j t_2^i}. \quad (13)$$

Однако (13) не позволяет получать надежные значения  $w$ , так как при малых временах натекания  $t$  велики их относительные ошибки, а при больших  $t$  отношение  $\frac{t_1}{t_2} \sim \frac{t_2^i}{t_2^j}$ , и знаменатель выражения (13) оказывается разностью двух близких величин. Если исключить  $w$  из уравнений (11) и (12) и использовать для  $N_x^i$  и  $N_x^j$  соотношение (2), получаем:

$$w_x = m v_x \frac{p^j + p^i L^{ij}}{t_x^i L^{ij} + t_x^j}, \quad (14)$$

где

$$L^{ij} = \frac{v_1 t_2^j - v_2 t_1^j}{v_2 t_1^i - v_1 t_2^i} \quad (15)$$

— коэффициент, характеризующий данную пару адсорбент—адсорбат при данных давлениях  $p^i$ ,  $p^j$ . Каждый коэффициент  $L^{ij}$  может быть определен с любой степенью точности в зависимости от числа натеканий, проведенных при постоянной скорости в сосуды из стекла одинакового сорта. Однако для повышения точности расчета скорости натекания в данном случае можно и не проводить много калибровочных натеканий, а для возможно большего числа пар давлений по двум кривым натекания в сосуды объемов  $v_1$  и  $v_2$  рассчитать  $L^{ij}$ , которые в общем случае различны для разных пар давлений.

Каждый коэффициент  $L^{ij}$  позволяет рассчитать одно значение определяемой скорости по кривой натекания паров изучаемого вещества с данной скоростью в стеклянный адсорбционный сосуд без адсорбента. Среднее из всех полученных таким образом значений дает величину скорости натекания. Следовательно, чем больше коэффициентов  $L^{ij}$  известно для данного вещества, тем точнее может быть определена скорость его натекания. Для повышения точности расчета два давления, по которым определяется  $L^{ij}$ , должны возможно сильнее отличаться друг от друга.

В табл. 2 представлены данные, необходимые для расчета скоростей натекания паров некоторых углеводородов, полученные описанным выше способом по кривым натеканий в два стеклянных сосуда, имеющих разные внутренние поверхности и объемы.

Для проверки формулы (7) вычисленная по ней скорость натекания была сопоставлена с найденной путем взвешивания бензола, собранного за 186 час. натекания его паров через капилляр. Весовое определение дало  $3,8 \cdot 10^{14}$  молекул в минуту, а расчет по кривой натекания при помощи формулы (7) дал  $3,75 \cdot 10^{14}$  молекул в минуту. Различие между этими результатами составляет около 1% и соответствует точности взвешивания. При проведении натекания паров бензола с другой скоростью ее величина, рассчитанная по формуле (7), оказалась равной  $22 \cdot 10^{14}$  молекул в минуту, а расчет по формуле (14) при помощи  $L^{ij}$  для бензола, приведенных в табл. 2, дал шесть значений этой скорости, среднее из которых составляет  $(20,5 \pm 3,5) \cdot 10^{14}$  молекул

Таблица 2

Данные для расчета скорости натекания по формуле (14)

Бензол	$(p^i; p^j) \cdot 10^4$	33; 270	20; 130	48; 178	48; 270	33; 130	22; 162
	$-L^{ij}$	4,316	3,180	2,526	3,584	2,334	3,215
Циклогексадиен-1,3	$(p^i; p^j) \cdot 10^4$	23; 191	30; 242	38; 156			
	$-L^{ij}$	3,14	2,68	2,29			
Циклогексан	$(p^i; p^j) \cdot 10^4$	22; 162	29; 198	29; 162	22; 137	37; 255	37; 198
	$-L^{ij}$	3,215	4,558	2,774	3,769	3,282	3,931

в минуту. Следовательно, и этот метод расчета дает согласующийся с экспериментом результат.

Для автоматической записи кривых натекания можно использовать термопарную лампу ЛТ-2 и электронный потенциометр, например ЭПП-09, при условии тщательной калибровки по каждому из исследуемых веществ при помощи манометра Мак-Леода. Автоматизация записи кривых натекания облегчает работу и позволяет параллельно с адсорбцией изучать другие свойства адсорбента, в частности электропроводность пленок металлов.

Химический факультет  
Московского государственного  
университета имени М. В. Ломоносова

Поступила  
3.X.1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Кавтарадзе, Дис. Ин-та физ. химии АН СССР, М., 1956.
2. В. Д. Ягодовский, Докл. АН СССР, 122, 437, 1958.
3. М. Knudsen, Ann. Phys., 28, 75, 1909.
4. С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, М., 1950.

## IMPROVED METHOD OF ADSORPTION MEASUREMENTS ON SUBSTANCES WITH SMALL SPECIFIC SURFACE AREAS

V. I. Shimulis and V. M. Gryaznov (Moscow)

## Summary

The rate of inflow of vapors through a capillary necessary for determining the adsorption on substances with small specific areas may be calculated according to a proposed method from one or two curves expressing the dependence of the pressure in the adsorption vessel upon the time of inflow. For the automatic recording of these curves a thermocouple lamp and electronic potentiometer may be used. The method does not require determination of the true surface area of the absorption vessel, capillary diameter, and pressure of the vessel from which the vapor flows. It is applicable to substances with marked adsorption on glass.



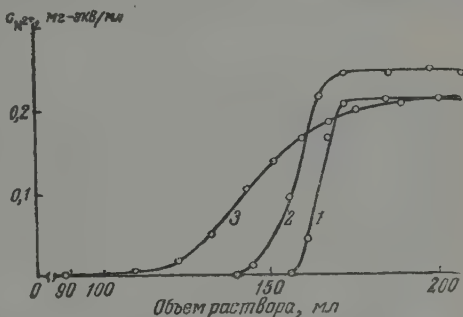
в которую плотно входит капилляр холодильника. Холодильник представляет собою цилиндр из нержавеющей стали с двумя штуцерами для охлаждающей воды. Внутри цилиндра, соединенного на резьбе с верхней крышкой, проходит стеклянный капилляр. Гайка 7 прижимает диафрагму из фторопласта 8 к фторопластовой пробке 9, уплотняющей капилляр. Диафрагма, прижатая к пробке винтом 6, разобщает два канала, просверленные в пробке.

По достижении нужной температуры каналы поворотом винта сообщаются друг с другом, раствор через патрубок поступает в спиральный холодильник и далее в приемник.

Присмички находятся на коллекторе с быстродействующим устройством для отбора проб и перемещения флаконов.

Для определения оптимальных условий работы на высокотемпературной колонке мы провели ионный обмен  $H^+ - Ni^{2+}$  в динамических условиях на катионите КУ-2 при  $170^\circ$ . Через слой сорбента было пропущено около 300 мл  $\sim 0,2 N$  раствора  $NiSO_4$  со скоростью 11 мл/мин  $см^2$ . За время прохождения раствора через колонку ( $\sim 30$  мин.) давление упало на 2 атм при неизменной температуре. Результаты анализа растворов в пробах представлены на рис. 2 (кривая 1). Для сравнения мы провели ионный

Рис. 2. Выходные кривые, полученные для  $Ni^{2+}$  на катионите КУ-2 в  $H^+$ -форме при температурах: 1— $170^\circ$ , 2— $95^\circ$ , 3— $20^\circ$



обмен  $H^+ - Ni^{2+}$  на колонке с катионитом КУ-2 со скоростью движения раствора 11 мл/мин  $см^2$  при  $95^\circ$  и  $20^\circ$  (кривые 2 и 3). Из приведенных данных видно, что при скорости 11 мл/мин  $см^2$  время контакта раствора с адсорбентом совершенно не достаточно для установления равновесия между раствором и адсорбентом при  $20^\circ$  (пологая выходная кривая), в то время как при  $95^\circ$  и особенно при  $170^\circ$  вследствие увеличения коэффициента диффузии наблюдается резкое обострение фронта. Можно ожидать, что при  $170^\circ$  и более высоких температурах возможна работа со значительно большими скоростями движения раствора.

Академия наук СССР  
Институт физической  
химии

Поступила  
29.XI.1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. A. Kraus, R. J. Raridona, D. L. Holcomb, J. Chromatogr., 3, № 2, Februar, 178, 1960.

#### CHROMATOGRAPHIC COLUMN FOR HIGH TEMPERATURE OPERATION

V. T. Argul', S. Yu. Elorich, T. D. Semenovskaya and K. V. Chmutov  
(Moscow)

#### Summary

A chromatographic column for high temperature separation has been described. It has been shown that the sorption front is sharper than in the case of room temperature chromatography.

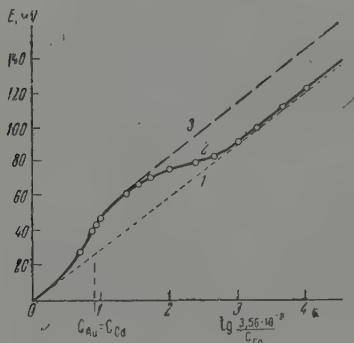
## ДИСКУССИЯ

## О ПОТЕНЦИАЛАХ СЛОЖНЫХ АМАЛЬГАМ

А. И. Зебрева

Авторы [1] измеряли потенциалы кадмий-золотых и цинк-золотых амальгам по отношению к потенциалам соответствующих простых (кадмиевой или цинковой) амальгам определенной концентрации и пришли к выводу, что в указанных сложных амальгамах происходит образование интерметаллических соединений золота с кадмием или соответственно с цинком, отвечающих формулам  $\text{AuCd}$  или  $\text{AuZn}$ , подвергающихся частичной диссоциации, константы которой были вычислены авторами.

Однако сами авторы отмечают, что вычисленная ими кривая зависимости потенциала сложных амальгам от их состава (рисунок, кривая 3) не совпадает с экспериментально найденной (кривая 2). Это обстоятельство, а также непостоянство константы диссоциации соединения  $\text{Cd} - \text{Au}$  авторы пытаются объяснить взаимодействием металлов с ртутью.



Зависимость потенциала кадмий-золотой амальгамы от содержания в ней кадмия (из работы Хартмана и Шольцеля);  $c_{\text{Au}} = 3,94 \cdot 10^{-4}$  г. атом/л; электрод сравнения — амальгама кадмия,  $c_{\text{Cd}} = 3,564 \cdot 10^{-3}$  г. атом/л

По нашему мнению, аномальное изменение потенциала амальгам в зависимости от их состава может быть объяснено иначе, а именно плохой растворимостью в ртути образующихся интерметаллических соединений. При этом мы предполагаем, что в ртутных растворах интерметаллические соединения золота с кадмием и цинком подвергаются полной диссоциации. Потенциал жидкой амальгамы обусловлен концентрацией лишь растворенной части металла, часть же металла, образующая в амальгаме твердую фазу, не сказывается на потенциале жидких амальгам.

При очень низких концентрациях кадмия (цинка) и золота до тех пор, пока не достигнуто произведение растворимости соединения золота с кадмием (цинком), наличие золота в амальгаме не сказывается на поведении в ней кадмия (цинка), и зависимость потенциала амальгамы от ее состава в координатах, приведенных в статье Хартмана и Шольцеля [1], должна выражаться прямой 1 (см. рисунок). С дальнейшим же увеличением концентрации металлов в амальгаме начинается выделение в твердую фазу их интерметаллического соединения, что и отражается на потенциале амальгамы. Нетрудно показать, что кривая, выражающая зависимость потенциала амальгамы от ее состава, должна в этом случае совпадать с экспериментально найденной кривой 2.

На основании данных Хартмана и Шольцеля нами были вычислены величины произведения растворимости соединения  $\text{CdAu}$ , которые приведены в таблице.

Если принять среднее значение  $\text{Pr} = 2,55 \cdot 10^{-6}$ , то при концентрации золота в амальгаме  $1,82 \cdot 10^{-4}$  г. атом/л его наличие не будет сказываться на поведении кадмия до тех пор, пока концентрация последнего не станет равной  $1,4 \cdot 10^{-5}$  г. атом/л, что и имеет место в опытах [1].



Результаты опытов Хартмана и Шольцеля по исследованию кадмий-золотых амальгам  $c_{Au} = 1,820 \cdot 10^4$  г-атом/л

Концентрация кадмия в амальгаме, $c_{Cd} \cdot 10^5$ г-атом/л	Активная концентрация Cd, вычисленная из потенциометрических измерений, $a_{Cd} \cdot 10^5$	Константы диссоциации AuCd (вычислена Х. Ш.) $K \cdot 10^5$	Произведение растворимости AuCd (вычислено нами) $Pr_{AuCd} \cdot 10^6$
0,357	0,317	—	—
0,892	0,827	—	—
3,569	1,36	9,9	2,2
6,681	2,16	6,4	2,9
13,21	3,04	2,4	2,4
16,43	4,23	2,1	2,5
19,63	5,85	1,9	2,5
26,77	11,05	1,8	2,6

Для цинк-золотой амальгамы Хартман и Шольцель, к сожалению, приводят только графические данные, что позволяет вычислить величину произведения растворимости  $ZnAu$  лишь приближенно. Она оказывается равной  $2,5 \cdot 10^{-12}$  (при  $90^\circ$ ).

В заключение отметим, что интерметаллические соединения, состав которых обусловлен свойствами кристаллической решетки (фазы Юм-Розери, Лавеса, надструктуры), могут быть обнаружены в амальгамах, по-видимому, только в случае плохой растворимости их в ртути, так как для таких соединений нарушение кристаллической структуры вызывает распад самого соединения.

Казахский государственный  
университет им. С. М. Кирова

Поступила  
12.I.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Hartmann, K. Scholzel, Z. phys. Chem. Fraunkfurter Ausgabe, 9, 106, 1956.

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

(По поводу статьи Проута [1])

**В. В. Болдырев**

В недавно появившейся статье Проута [1] делается попытка дать физико-химическую трактовку влияния, которое оказывает предварительное облучение на скорость последующего термического разложения твердых веществ. Согласно Проуту, увеличение скорости в результате предварительного облучения происходит лишь в том случае, когда твердое вещество распадается по цепному механизму. Критерием того, что разложение идет именно по цепному механизму, он считает применимость для описания экспериментальных данных кинетического уравнения Проута и Томпкинса [2]:

$$\lg \left( \frac{p}{p_i - p} \right) = kt + \text{const}, \quad (1)$$

где  $p$  — давление выделяющихся при реакции газообразных продуктов ко времени  $t$ , а  $p_i$  — конечное давление.

В качестве примера Проут ссылается на результаты опытов по изучению влияния предварительного облучения на скорость термического разложения ряда веществ [1, 3—6]. Большая степень влияния предварительного облучения нейтронами на термическое разложение в случае азида лития по сравнению с азидом свинца и кадмия, установленная Боуденом и Сингом [7], также связывается по Проуту с тем, что термический распад азида лития лучше описывается уравнением (1).

С другой стороны, отсутствие влияния на термическое разложение ряда твердых веществ предварительного облучения [5, 8, 9] Проут связывает с тем, что термическое разложение солей следует простому степенному закону, а не уравнению (1), и поэтому распад их идет не по цепному механизму.

Другим признаком возможности активирования твердого вещества по отношению к последующему термическому разложению в результате облучения по Проуту является возможность перехода катиона соли в междоузлие. За счет последующей рекомбинации пары междоузельный катион — вакансия при нагревании облученного вещества происходит выделение тепла и вследствие этого ускоряется процесс термического разложения. В работах Проута этот механизм активации разлагаемого твердого вещества в результате облучения распространяется как на облучение ионных солей нейтронами, так и  $\gamma$ -радиацией [3, 4]. В том случае, когда возможность процесса перехода катиона в междоузлие и обратной рекомбинации затруднена, влияние предварительного облучения на последующее термическое разложение по Проуту должно быть небольшим. В качестве примера он приводит данные [10] по разложению предварительно облученного  $\gamma$ -радиацией бихромата аммония.

Такая трактовка влияния предварительного облучения на скорость последующего термического разложения твердых веществ не может не вызвать возражений. Коротко они могут быть сведены к следующему.

1. Применимость того или иного кинетического уравнения еще не может быть критерием протекания термического распада твердых веществ по тому или иному химическому механизму. Известно, что различные авторы находили для одних и тех же веществ различные кинетические закономерности термического распада [11—19].

2. По системам, проводимым Проутом, в качестве доказательства его теории имеются противоречивые данные о влиянии предварительного облучения на скорость последующего термического разложения. Так, по данным [5], на которые ссылается Проут, на термическое разложение азидов бария облучение не оказывает влияния, что противоречит результатам работы Б. В. Ерофеева и В. В. Свиридова [20]. То же самое можно сказать и о термическом разложении азидов свинца. Утверждению, что на термическое разложение азидов свинца не оказывает существенного влияния предварительное облучение, противоречат данные работы [21] о сильном влиянии  $\gamma$ -облучения на разложение этого вещества.

3. Выдвигаемый Прютом механизм действия предварительного облучения на скорость последующего термического разложения солей также нельзя считать удовлетворительным и общим объяснением этого явления. Судя по работам [3, 4], из нескольких возможных вариантов, предложенных для объяснения механизма смещения частиц твердого тела под действием облучения [22—26], Прюут принимает только выбивание ионов в междоузлия быстрыми фото- и комптоновскими электронами, образующимися при действии  $\gamma$ -квантов на твердое вещество.

Исходя из этого, он рассчитал для перманганата серебра значение энергии, необходимой для того, чтобы выбитый  $\gamma$ -квантом электрон мог передать иону серебра при столкновении с ним количество энергии, не меньшее 25 eV, которое по Зейтцу необходимо для того, чтобы ион мог быть выбит из узла решетки [26]. Для фотоэлектронов значение пороговой энергии оказывалось равным 0,68 MeV. Естественно, что и энергия  $\gamma$ -квантов должна быть, во всяком случае, не меньше. Из этого следует, что облучение перманганата серебра  $\gamma$ -радиацией с энергией кванта, меньшей 0,68 MeV, не должно оказывать влияния на термическое разложение, так как энергии фотоэлектрона, выбитого  $\gamma$ -квантом, будет недостаточно для смещения иона.

Такому выводу из теории Прюута противоречат результаты наших опытов, в которых было показано, что облучение перманганата серебра рентгеновскими лучами с максимальной энергией 0,2 MeV и дозами от 10 до 300 тыс. p (меньшими, чем дозы, использованные в работе [4], примерно на порядок) приводит к значительному увеличению скорости последующего термического разложения перманганата серебра.

Можно полагать, что представления о смещении ионов в междоузлия, выдвигаемые Прюутом, применимы только к случаю активирования твердого вещества при облучении нейтронами. В случае действия  $\gamma$ -радиации гораздо большее влияние, чем эффект смещения, на скорость термического разложения ионных солей должно оказывать выбивание электронов под действием  $\gamma$ -квантов в результате фотоэффекта или комптоновского рассеяния или взаимодействие выбитых электронов с электронами электронных оболочек ионов, находящихся в узлах решетки.

Выбитые в полосу проводимости электроны могут затем захватываться примесными атомами, междоузельными ионами или анионными вакансиями, расположенными в местах решетки с повышенной активностью (например, на местах выхода дислокаций), так же как это имеет место при действии света на ионные соли [27—29]. Кроме этого процесса, сводящегося к перебросу электрона от аниона к катиону под действием  $\gamma$ -кванта, могут происходить возбуждение и разрыв связей внутри катионной или анионной составляющей решетки, если в состав ионной соли входят сложный анион или катион. Как в первом, так и во втором случаях в решетке облучаемого вещества в результате радиолиза появляются участки новой фазы — продукта реакции. На границе раздела с исходным веществом условия для последующего термического разложения становятся лучше как за счет деформирующего действия, которое оказывает продукт на решетку исходного вещества, так и за счет облегчения электронных переходов на границе раздела, особенно если продукт реакции является металлом. Эффекты смещения, образующиеся при облучении как в результате непосредственного взаимодействия электрона с ионом, так и вследствие многократной ионизации аниона, также могут играть роль при предварительном облучении  $\gamma$ -радиацией разлагаемого вещества. При коагуляции точечных междоузельных дефектов и вакансий в кристаллах могут образовываться дислокации, наличие которых должно сказаться как на скорости образования зародышей новой фазы, так и на скорости роста их. Кроме того, увеличение концентрации междоузельных ионов за счет эффектов смещения может приводить к ускорению процесса термического разложения, если в элементарных стадиях его участвуют дефекты по Френкелю. Однако во всех этих случаях роль эффектов смещения будет не основной, а дополнительной к влиянию ионизационных эффектов на скорость термического распада твердого вещества.

Общей и основной причиной активированного действия излучения на последующее термическое разложение ионных солей следует считать появление в результате радиолиза твердого продукта. Последующее термическое разложение облученного твердого вещества может ускоряться как за счет деформации слоя исходного вещества на границе раздела с продуктом радиолиза, так и в результате облегчения протекания в этом месте электронных стадий термического распада твердого вещества [30, 31].

Томский политехнический институт

Поступила  
20.III.1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Prout, Nature, 183, 884, 1959.
2. E. Prout, F. Tompkins, Trans. Faraday Soc., 40, 488, 1944.
3. E. Prout, J. Inorg. Nuclear Chem., 7, 368, 1958.
4. E. Prout, M. Soule, J. Inorg. and Nucl. Chem., 9, 232, 1959.
5. W. Garner, J. Moon, J. Chem. Soc., 1398, 1933.
6. P. Herely, E. Prout, Nature, 184, 445—446, 1959.
7. F. Bowden, K. Singh, Proc. Roy Soc., A277, 22, 1954.
8. P. Herely, E. Prout, J. Chem. Soc., 3300—3303, 1959.

9. T. Flangan, *Nature*, **181**, 42, 1958.
  10. J. Simpson, D. Taylor, D. Anderson, *J. Chem. Soc.*, 2378, 1958.
  11. B. Bartlett, F. Tompkins, D. Young, *J. Chem. Soc.*, 3233, 1956.
  12. J. Macdonald, *J. Chem. Soc.*, 839, 1936.
  13. Z. Szabo, E. Biro-Sugar, *Z. Elektrochem.*, **60**, 871, 1956.
  14. A. Benton, G. Cunningham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2230, 1935.
  15. A. Wishin, *Proc. Roy. Soc.*, **A172**, 314, 1939.
  16. W. Garner, L. Reeves, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 694, 1955.
  17. J. Thomas, F. Tompkins, *Proc. Roy. Soc.*, **A209**, 550, 1951.
  18. I. Harvey, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 653, 1933.
  19. С. Э. Рогинский, Е. И. Шульц, *Укр. хим. ж.*, **3**, 177, 1927.
  20. В. В. Ерофеев, В. В. Свиридов, *Сб. научн. работ Ин-та химии АН БССР*, вып. 5 (1), 113, 1956; В. Свиридов, *Исследование влияния предварительного облучения на термический распад твердых веществ*, Автореферат диссертаций, Минск, 1955.
  21. J. M. Grooscock, *Proc. Roy. Soc.*, **A246**, 225, 1958.
  22. В. В. Галаванов, *Физика твердого тела*, **1**, 432, 1959.
  23. Г. Н. Кинчин и Р. С. Пиз, *Успехи физ. наук*, **69**, 590, 1956.
  24. R. A. Dugdall, *Reports Conference on Defects on Crystalline Solids Bristol* (1954), *Phys. Soc. Lond.*, 246, 1955.
  25. Д. Варли, *Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1951)*, **7**, 1958, стр. 780; J. Varley, *Nature*, **174**, 886, 1954.
  26. Ф. Зейтц и Д. Келер, *Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955)*, **7**, 1958, стр. 747; F. Seitz, *Rev. Mod. Phys.*, **26**, 7, 1954; F. Seitz, J. Koehler, *Solid State Physics.*, **2**, 307, 1956.
  27. А. Риз, *Химия кристаллов с дефектами*, ИЛ, 1956.
  28. Р. Гертни и Н. Мотт, *Электронные процессы в ионных кристаллах*, Изд-во иностр. лит., 1948.
  29. Д. Митчелл, *Успехи физ. наук*, **67**, 505, 1959.
  30. Г. В. Сакович, В. В. Болдырев, *Ж. физ. химии*, **32**, 298, 1958.
  31. В. В. Болдырев, *Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ*, Изд-во Томск. Гос. ун-та, 1958, стр. 24.
-

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

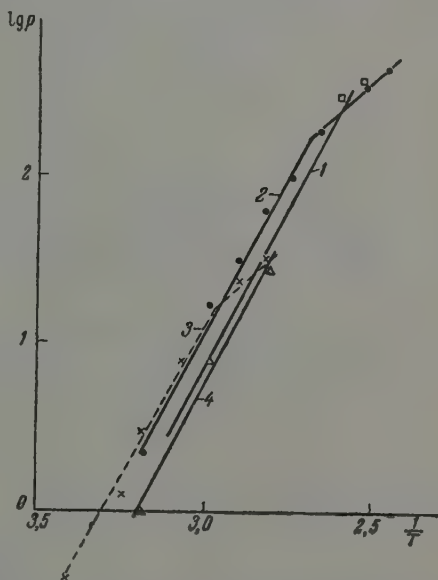
### К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ ПАРА НАД $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$

Р. Д. Шаповалова и В. Н. Болтунов

В [1] были приведены данные, относящиеся к нетретиичным солям оксония. В статье указывалось, что соединение  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ , устойчивое при комнатной температуре, при нагревании выделяет  $\text{HCl}$ . Были определены давление диссоциации и теплота образования этого соединения. С целью проверки этих данных нами дважды был проведен синтез  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$  по методике авторов, измерено давление пара над полученными препаратами и проведен анализ газовой фазы над комплексом в зависимости от температуры.

Измерения давления пара проводились статическим методом. Давление измерялось по ртутному манометру при помощи катетометра с точностью  $\pm 0,1$  мм рт. ст. в интервале  $30-130^\circ$ . Нагревание сосуда с веществом производилось в ультратермостате, наполненном вазелиновым маслом.

Нами не получено ни совпадения с данными работы [1], ни воспроизводимости давления над веществом от синтеза к синтезу. Совпадают лишь наклоны прямых  $\lg p - 1/T$ , что говорит об одинаковой теплоте образования веществ, полученных



Давление диссоциации  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ : 1 — данные [1]; 2—4 — наши данные: 2—3 для препарата I (зачерненные кружки — прямой ход температуры, зачерненные квадраты — обратный ход температуры, кресты — после охлаждения и откачки оставшей газовой фазы,  $p \approx 70$  мм рт. ст.); 4 — препарат II (светлые треугольники)

нами в обоих синтезах и авторами статьи. Однако на полученных нами прямых наблюдается резкий излом, наступающий при различных температурах и давлениях в зависимости от состава твердой фазы. Анализ газовой фазы над комплексом на присутствие  $\text{H}_2\text{O}$  и кислых паров проводился обычным методом микроанализа. В качестве газа-носителя применялся очищенный и осушенный азот. Аппараты с ангидроном и аскаритом для поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  взвешивались с точностью  $\pm 0,00002$  г. Анализ показал, что при разложении комплекса уже при  $30^\circ$  вместе с  $\text{HCl}$  выделяется и  $\text{H}_2\text{O}$ , а при более высокой температуре (порядка  $50^\circ$ ) — и  $\text{SbCl}_5$ , так что происходит полное разложение  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ .

Из изложенного ясно, что данные относятся не к чистому  $\text{HCl}$ , как это утверждается в статье, а к суммарному давлению всех составных частей комплекса. То же можно сказать, с большой долей вероятности, и о данных по давлению диссоциации других комплексов, полученных этими авторами, которые значительно менее устойчивы, чем  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ .

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила  
6.VII.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Klages, H. Meuresch, Stepplich Liebigs. Ann. Chem., 592, 81, 1955.



## О РАСЧЕТЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Д. С. Циклис и А. И. Куликова

Ю. М. Бакши, А. И. Тельбштейн и М. И. Темкин [1], исследуя равновесие синтеза этилового спирта, предложили для вычисления  $K_\gamma$  — константы равновесия, выраженной через активности, воспользоваться выражением

$$\frac{\ln K_\gamma}{P} = \frac{2 \sum_i \nu_i B_i - B \sum_i \nu_i}{RT}, \quad (1)$$

где  $\nu_i$  — стехиометрические коэффициенты,  $B_i = \sum_j B_{ij} N_j$ , а  $B$  — второй вириальный коэффициент смеси компонентов и продуктов реакции,

$$B = \sum_i \sum_j B_{ij} N_i N_j. \quad (2)$$

Нами было показано [2], что зависимость объемов газовых растворов воды в этилене от давления может быть удовлетворительно передана уравнением состояния со вторым и третьим вириальными коэффициентами.

Представляло интерес попытаться рассчитать по значениям вторых вириальных коэффициентов смеси вода—этилен значения константы равновесия  $\ln K_\gamma/P$  и сравнить полученные величины с определенными в работе [1].

Таблица 1

Вторые вириальные коэффициенты воды, этилена, этилового спирта и парного взаимодействия

$t^\circ, C$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$
200	—213	—71	—257	—488
250	—154	—18	—179	—161
300	—117	—37	—130	—58

нать полученные величины с определенными в работе [1].

Обозначим компоненты: 1 — вода, 2 — этилен, 3 — этиловый спирт. Тогда для компонентов 1, 2 и 3:

$$\begin{aligned} B_1 &= B_{11}N_1 + B_{12}N_2 + B_{13}N_3, \\ B_2 &= B_{21}N_1 + B_{22}N_2 + B_{23}N_3, \\ B_3 &= B_{31}N_1 + B_{32}N_2 + B_{33}N_3, \end{aligned} \quad (3)$$

$$B = B_{11}N_1^2 + B_{22}N_2^2 + B_{33}N_3^2 + 2B_{12}N_1N_2 + 2B_{13}N_1N_3 + 2B_{23}N_2N_3.$$

Из работы [2] нам известны только значения  $B_{11}$ ,  $B_{22}$  и  $B_{12}$ . Данные об изменении теплоемкости этилового спирта с давлением [3] позволяют рассчитать  $B_{33}$ . Значения вириальных коэффициентов приведены в табл. 1

Для расчета необходимо также знать  $B_{13}$  и  $B_{23}$ . Однако мольная доля спирта в растворе мала и, как показали измерения, проведенные нами, объемы смеси вода—этилен—этиловый спирт [содержащей ~5 вес.% спирта] в интервале температур 200—300° и при давлениях до 100 ат мало отличаются от объемов смеси этилен—вода. Учитывая этот факт, а также то, что значения  $B_{11}$  и  $B_{33}$  очень близки, можно считать, что

$$B_{13} = B_{12}, \quad B_{23} = B_{22}, \quad B_{33} = B_{22}.$$

Тогда

$$B_1 = B_{11}N_1 + B_{12}(N_2 + N_3),$$

$$B_2 = B_{22},$$

$$B = B_{11}N_1^2 + B_{22}(N_2 + N_3)^2 + 2B_{12}(N_1N_2 + N_1N_3). \quad (4)$$

Для реакции гидратации этилена  $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH = 0$  сумма стехиометрических коэффициентов  $\nu$  равна  $-1$ . Тогда

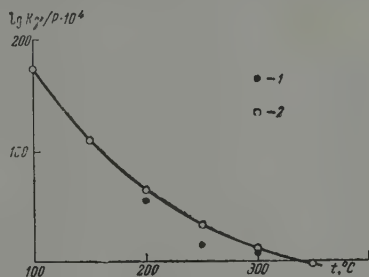
$$\frac{RT \ln K_Y}{P} = 2B_1 - B. \quad (5)$$

Мы рассчитали  $\lg K_Y/P$  для трех температур и сравнили расчетные данные с вычисленными по интерполяционному уравнению (6), приведенному в работе [4]

$$\frac{\lg K_Y}{P} = \frac{A_0}{T} + \frac{A_1}{T^2}. \quad (6)$$

В уравнении (6) опытные данные отвечают значениям  $A_0 = -10,47$  и  $A_1 = 6,37 \cdot 10^3$

Зависимость  $\ln \frac{K_Y}{P} - t$ : 1 — экспериментальные данные; 2 — расчет



Из рисунка видно, что расчетные данные удовлетворительно совпадают с экспериментальными при 200 и 300°.

В работе [4] показано, что  $K_Y$  не зависит от состава смеси. Расчет по уравнению (5) показывает, что  $\lg K_Y/P$  действительно мало меняется при значительном изменении состава смеси (табл. 2).

Таблица 2

Значения  $\lg K_Y/P$  при различных составах смеси, вычисленные по уравнению (5)

250°			300°		
мольная доля воды	мольная доля этилена	$\lg K_Y/P$	мольная доля воды	мольная доля этилена	$\lg K_Y/P$
0,45	0,45	$14,2 \cdot 10^{-4}$	0,45	0,45	$10,8 \cdot 10^{-4}$
0,30	0,60	$12,5 \cdot 10^{-4}$	0,60	0,30	$11,0 \cdot 10^{-4}$
0,60	0,30	$14,6 \cdot 10^{-4}$			

Полученные данные показывают, что располагая значениями вторых вириальных коэффициентов воды и этилена и коэффициентов, учитывающих парное взаимодействие, можно удовлетворительно предсказать константу равновесия реакции гидратации этилена.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность М. И. Темкину за ценные дискуссии.

Научно-исследовательский  
Институт азотной промышленности  
и продуктов органического синтеза

Поступила  
26.VII. 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Бахши, А. И. Гельбштейн и М. И. Темкин, Докл. АН СССР, **176**, 314, 1959.
2. Д. С. Циклис, А. И. Куликова и Л. И. Шендере́й, Докл. АН СССР, **134**, 887, 1960.
3. G. M. Bagrow, J. Chem. Phys., **20**, 1739, 1952.
4. Ю. М. Бахши, А. И. Гельбштейн и М. И. Темкин, Докл. АН СССР, **132**, 157, 1960.

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОЛУТОРНОЙ ОКИСИ ЦЕРИЯ $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Ф. А. Кузнецов и Т. Н. Резухина**

Средняя теплоемкость  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  измерена в интервале температур 578—1116° К методом смешения в массивном калориметре. Подробное описание калориметрической установки и методики измерений дано в [1, 2].

Оксид  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  получали продолжительным восстановлением  $\text{CeO}_2$  (чистота 99,9%) в токе тщательно очищенного от  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  водорода при 1150—1200° С. Полученный таким образом продукт имел горчишно-желтый цвет. Параметры решетки, определенные рентгенографически, совпадают с литературными [3].

$\text{Ce}_2\text{O}_3$  при незначительном нагревании на воздухе сгорает до  $\text{CeO}_2$ . Поэтому работа проводилась с тщательно обезгаженным препаратом, запаянным в кварцевой ампуле. Теплоемкость рассчитывалась по разности между количеством тепла, внесенного в калориметр нагретой ампулой с окислом, и нагретой пустой ампулой. Тепловое значение калориметра определялось электрическим методом ( $1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ абс. дж}$ )

Интервал, °К	Число опытов	$\bar{C}_p$ , кал/моль·град
578,1—293,6	4	28,95
697,9—294,0	4	29,64
827,3—294,3	3	30,36
1017,3—294,4	3	31,25
1116,3—294,8	3	32,48

с точностью  $\pm 0,1\%$ . Результаты расчетов из опытных данных средней молярной теплоемкости  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (молекулярный вес  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  равен 328,26) приведены в таблице.

Приведенные данные с точностью  $\pm 0,5\%$  охватываются уравнением

$$\bar{C}_p = 25,17 + 6,327 \cdot 10^{-8} T.$$

Используя уравнение  $C_p = \bar{C}_p + \frac{d\bar{C}_p}{dT} \Delta T$ , связывающее истинную теплоемкость со средней, получаем уравнение температурной зависимости истинной молярной теплоемкости  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ :

$$C_p = 23,31 + 1,265 \cdot 10^{-8} T.$$

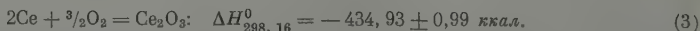
Ранее нами [4] было определено изменение энтальпии реакции



Приняв по [5] для реакции



получаем для реакции



Используя полученную в настоящей работе зависимость теплоемкости  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  от температуры и найденную нами ранее [6] температурную зависимость теплоемкости  $\text{CeO}_2$ , а также литературные данные по теплоемкости металлического церия [7] и кислорода [8], можно дать следующие уравнения зависимости изменения энтальпии от температуры в реакциях (1) — (3):

$$\Delta H_T^0 (1) = -85\,500 + 1,74 T - 1,49 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,94 \cdot 10^5 \cdot T^{-1},$$

$$\Delta H_T^0 (2) = -259\,800 + 0,62 T + 0,31 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,88 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_T^0 (3) = -434\,000 - 0,49 T + 2,13 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,82 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954.
  2. Л. А. Жаркова, Т. Н. Резухина, Ж. физ. химии, **31**, 2278, 1957.
  3. G. Riepäcker, M. Birckenstaedt, Z. anorgan. und allegem Chem., **265**, 99, 1951.
  4. Ф. А. Кузнецов, Т. Н. Резухина, А. Н. Голубенко, Ж. физ. химии, **34**, 2129, 1960.
  5. E. Huber, Ch. Holley, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5645, 1953.
  6. Ф. А. Кузнецов, Т. Н. Резухина, Ж. физ. химии, **34**, 2467, 1960.
  7. Stull, Sinke, Thermodynamic properties of elements, 1957.
  8. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестников, А. С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. I, Металлургиздат, 1960.
-

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ Хе ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

И ВЕЛИЧИНА  $\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_K}$ 

А. В. Воронель

При помощи методики, описанной в работе [1], была измерена теплоемкость Хе при четырех различных постоянных плотностях вблизи критической точки. Из рисунка, на котором изображены полученные данные, видно, что при пересечении кривой сосуществования жидкости и пара зависимость теплоемкости от температуры испытывает скачок, подобный найденному для  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{O}_2$  [2—4]. В области двухфазного состояния теплоемкость уменьшается с ростом плотности. Это положение меняется в непосредственной близости от точки перехода и в области гомогенного состояния, где теплоемкость при плотности, равной критической, возрастает круче, чем при других плотностях, и становится максимальной.

Крутое возрастание теплоемкости с температурой с вертикальной касательной в точке скачка предусмотрено теорией [5]. Максимум теплоемкости при критической плотности из теории не следует, но неоднократно наблюдался другими авторами [2].

Погрешность эксперимента, которая не превышает двух процентов от измеряемой величины вдали от критической точки, вырастает не меньше чем на целый порядок в непосредственной близости к этой точке. Это связано с тем, что в критической области исключительно медленно устанавливается термодинамическое равновесие. Последнее обстоятельство очень сильно затягивает эксперимент (одна точка может занять три-четыре часа), и таким образом сильно увеличивается ошибка, связанная с нарушениями адиабатичности во время измерений. При такой точности нельзя утверждать, остается ли теплоемкость конечной или стремится к бесконечности в критической точке.

Величина скачка теплоемкости в критической точке  $\Delta C_{v_K} = 30\text{—}40 \text{ кал/моль град}$ .

Свяжем величину этого скачка с третьей производной от давления по объему в критической точке  $(\partial^3 p / \partial V^3)_{T_K}$ , для чего воспользуемся работой [5].

Равенство

$$\Delta C_{v_K} = - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{T_K} \lim_{V' \rightarrow V_K} (V_K - V') \left( \frac{dV'}{dT} \right)_{\text{сос}},$$

где  $E'$  — внутренняя энергия,  $V'$  — молярный объем одной из фаз, вместе с соотношением из [5]

$$T \left( \frac{dV'}{dT} \right)_{\text{сос}} = \left( \frac{\partial^2 E'}{\partial V'^2} \right)_T \frac{V_K - V'}{(\partial p / \partial V')_T},$$

где  $\left( \frac{\partial V'}{\partial T} \right)_{\text{сос}}$  — производная от молярного объема по температуре вдоль кривой сосуществования, дает

$$\Delta C_{v_K} = - \lim_{V' \rightarrow V_K, T \rightarrow T_K} \frac{\left[ \left( \frac{\partial^2 E'}{\partial V'^2} \right)_T \right]^2 (V_K - V')^2}{T (\partial p / \partial V')_T}.$$

Используя теперь разложение в ряд величины  $(\partial p / \partial V')_T$  и аналитический вид кривой сосуществования из [6]

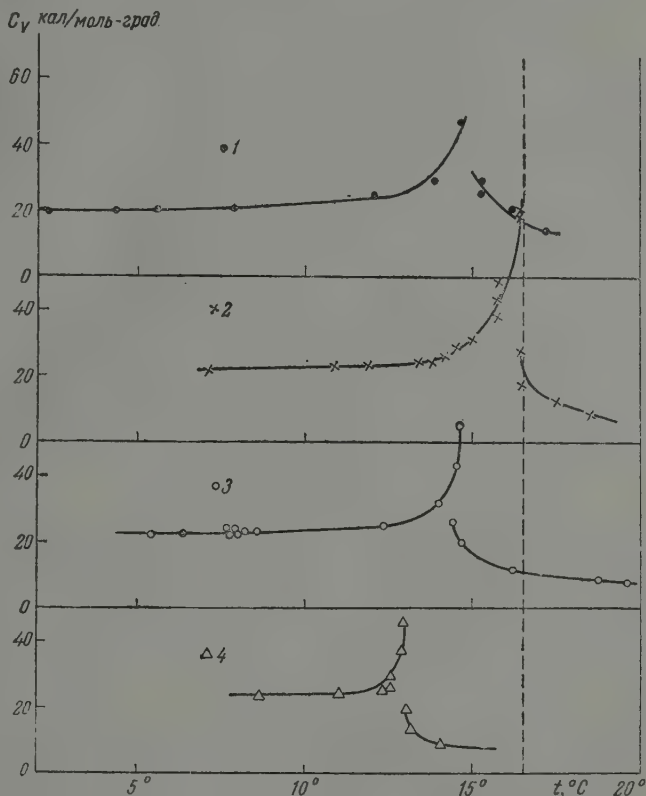
$$A(T_K - T) + \frac{B}{6}(V_K - V')^3 = 0; \quad B = (\partial^3 p / \partial V^3)_{T_K},$$

получим

$$\Delta C_{v_K} = - \frac{3 \left[ \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{T_K} \right]^2}{T_K (\partial^3 p / \partial V^3)_{T_K}}.$$



Величина  $(\partial^2 E / \partial V^2)_{T_K}$  может быть оценена из данных работы [7]:  $(\partial^2 E / \partial V^2)_{T_K} \simeq 0,056$  кал моль  $\text{см}^{-6}$ . Тогда на основании наших измерений получаем значение  $(\partial^3 p / \partial V^3)_{T_K} = -(3,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$  ат. моль<sup>3</sup>/см<sup>9</sup> для одного моля газа.



Зависимость теплоемкости  $C_v$  от температуры при различных плотностях Хе: 1— $\rho = 1,14$  г/см<sup>3</sup>; 2— $\rho = 1,09$  г/см<sup>3</sup>; 3— $\rho = 0,98$  г/см<sup>3</sup>; 4— $\rho = 0,85$  г/см<sup>3</sup>

Это значение хорошо согласуется с нашей оценкой данной величины по гидростатическому эффекту [8]:  $-4,5 \cdot 10^{-5}$  ат. моль<sup>3</sup>/см<sup>9</sup> и расходится с данными работы [9], в которой получено для той же величины нулевое значение. Впрочем, анализ данных [9] показывает, что оценка здесь произведена с точностью не более чем  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  ат. моль<sup>3</sup>/см<sup>9</sup>. Так как тройное графическое дифференцирование, которое применялось в [9], является весьма грубым методом, можно считать, что между нашими оценками нет фактического противоречия.

Автор благодарит П. Г. Стрелкова и И. Р. Кричевского за обсуждение результатов и интерес к работе.

Поступила  
3.XI.1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Воронель, П. Г. Стрелков, Приб. и техн. эксп., № 6, 1960.
2. A. Michels, J. Strijland, Physica, 18, 613, 1952
3. D. B. Pall, O. Maass. Canad. J. Research, B16, 449, 1938.
4. H. Hoge, J. Res. Nat. Bur. Standards, 44, 321, 1950
5. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Ж. физ. химии, 29, 1087, 1955.
6. Л. Д. Ландау, Б. М. Лифшиц, Статическая физика, ГТТИ, 1952.
7. H. W. Nabgood, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., 32, 164, 1954.
8. А. В. Воронель, М. Ш. Гитерман, Ж. эксперим. и теор. физ., 39, 1162, 1960.
9. H. W. Nabgood, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., 32, 98, 1954.

# МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С ОСНОВАНИЯМИ МАННИХА

*Е. П. Траилуна, В. В. Зеленцов, И. А. Савич,  
Э. А. Былына и В. Б. Евдокимов*

Ранее [1] были описаны методики получения и некоторые свойства внутрикомплексных соединений меди, никеля и кобальта с основаниями Манниха — производными 8-оксихинолина.

Несомненный интерес представляло исследование магнитной восприимчивости этих соединений в связи с вопросами о их стереохимии.

Магнитная восприимчивость измерялась методом Фарадея при комнатной температуре. Подробное описание методики измерений дано в работе [2].

Магнитную восприимчивость парамагнитного иона  $\chi_{Me^{2+}}$  находили по формуле

$$\chi_{Me^{2+}} = \chi_M + 2\chi'_M + \chi_{Me^{2+}}^{диа} - 2\chi_H$$

где

$\chi_M$  — экспериментальная молярная восприимчивость комплекса;

$\chi'_M$  — экспериментальная молярная магнитная восприимчивость соответствующего основания Манниха;

$\chi_H$  — восприимчивость атома водорода по новой схеме Паскаля, а равно и по схеме Дорфмана;

$\chi_{Me^{2+}}^{диа}$  — диамагнитная восприимчивость парамагнитного иона.

Результаты измерений приведены в таблице.

Магнитная восприимчивость и  $\mu_{эфф}$  внутрикомплексных соединений

№	Формула и название соединения	T, K	$\chi_M$	Поправка на диамагнетизм	$\chi_{Me^{2+}}$	$\mu_{эфф}$ , $\mu_B$
1	7-( <i>м</i> -нитроанилинобензил)-8-оксихинолилат меди ( $C_{22}H_{16}N_3O_3$ ) <sub>2</sub> Cu	292	1,15	384	1306	1,76
2	7-( <i>м</i> -аминобензойная кислота-бензил)-8-оксихинолилат меди ( $C_{23}H_{17}N_3O_3$ ) <sub>2</sub> Cu	292	1,29	404	1439	1,84
3	7-( <i>м</i> -нитроанилинофурфурил)-8-оксихинолилат меди ( $C_{20}H_{14}N_3O_4$ ) <sub>2</sub> Cu	292	1,74	390	1755	2,03
4	7-( <i>п</i> -аминобензойная кислота-бензил)-8-оксихинолилат никеля ( $C_{23}H_{17}N_3O_3$ ) <sub>2</sub> Ni	292	3,90	405	3525	2,88
5	7-( <i>м</i> -нитроанилинобензил)-8-оксихинолилат никеля ( $C_{23}H_{16}N_3O_3$ ) <sub>2</sub> Ni	292	4,55	385	4015	3,10
6	7-( <i>м</i> -нитроанилинофурфурил)-8-оксихинолилат никеля ( $C_{20}H_{14}N_3O_4$ ) <sub>2</sub> Ni	292	4,50	391	3891	3,03
7	7-( <i>о</i> -нитроанилинофурфурил)-8-оксихинолилат никеля ( $C_{20}H_{14}N_3O_4$ ) <sub>2</sub> Ni	292	4,45	393	3853	3,01
8	7-( <i>о</i> -нитроанилинофурфурил)-8-оксихинолилат кобальта ( $C_{20}H_{14}N_3O_4$ ) <sub>2</sub> Co	292	8,86	393	7197	4,13

Изучение магнитной восприимчивости внутрикомплексных соединений двухвалентных меди, никеля и кобальта с основаниями Манниха, полученными на основе 8-оксихинолина, было проведено нами впервые. Хотя измерения магнитной восприимчивости проводились при комнатной температуре, полученные данные все же

позволяют сделать некоторые выводы относительно стереохимии этих соединений. Как видно из таблицы, значения эффективных магнитных моментов комплексов меди следующие:  $1,76 \mu_B$  (1);  $1,84 \mu_B$  (2);  $2,03 \mu_B$  (3); а для никеля:  $2,88 \mu_B$  (4);  $3,10 \mu_B$  (5);  $3,03 \mu_B$  (6);  $3,01 \mu_B$  (7).

В том случае, если магнитные моменты имеют только «спиновое» происхождение, они равны  $1,73 \mu_B$  для меди (II) и  $2,88 \mu_B$  для никеля (II).

Однако наблюдаемые на опыте эффективные моменты обычно превышают только «спиновое» значение. Это объясняется некоторым вкладом орбитальной составляющей в эффективный магнитный момент. Величина этого вклада зависит от природы лиганда, т. е. от кристаллического поля, окружающего данный парамагнитный ион.

В настоящее время установлено, что соединения двухвалентной меди, как правило, не образуют тетраэдрической координации. Обычными конфигурациями комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  является октаэдр, тетрагональная пирамида и плоский квадрат.

Согласно теореме Яна — Теллера, правильные октаэдрические комплексы двухвалентной меди являются нестабильными, если ион меди находится в вырожденном состоянии.

Изменение геометрии комплекса самопроизвольно снимает вырождение, благодаря чему повышается стабильность комплекса. Таким образом, для комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  не характерно образование октаэдрических комплексов с правильной октаэдрической структурой, а комплексы со структурой квадратной пирамиды или плоского квадрата можно рассматривать как предельный случай искажения октаэдра за счет эффекта Яна — Теллера, при котором соответственно один или два лиганда, расположенные по оси z, удалены в бесконечность.

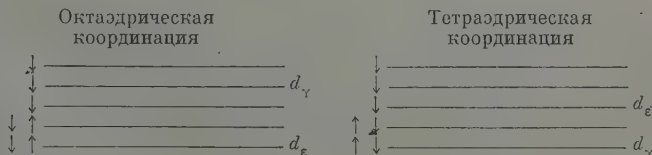
Действительно, экспериментальные данные подтверждают эти теоретические положения. Квадратные комплексы образуются в том случае, если имеют место разного рода стерические препятствия, обусловленные особенностями строения лиганда.

Вследствие сложной природы оснований Манниха комплексным соединениям их с  $\text{Cu}^{2+}$  должна быть, по-видимому, приписана плоская структура, так как трудно допустить образование октаэдрической конфигурации в результате возникновения полимерной структуры за счет связей  $\text{Cu}^{2+}$  — донор соседней молекулы.

Особенности строения оснований Манниха допускают образование подобной межмолекулярной связи, имеющей длину порядка  $3,5\text{--}4,0 \text{ \AA}$ , что не может оказать существенного воздействия на магнитные моменты. Это подтверждается величинами магнитных моментов для соединений никеля и кобальта.

Эффективные магнитные моменты внутрикомплексных соединений никеля и кобальта также соответствуют тому же числу неспаренных электронов, что и в свободных ионах.

Магнитный момент комплекса  $\text{Co}$  ( $4,13 \mu_B$ ) указывает на тетраэдрическую координацию. Для спинсвободных комплексов кобальта тетраэдрическая координация предопределяет более низкое значение магнитного момента, чем октаэдрическая (3,4). При октаэдрической координации ( $3d^4 3d^5$ ) внешнее магнитное поле приводит к перераспределению электронной плотности на  $d_e$ -орбитах, ответственных за орбитальный магнетизм, тогда как при тетраэдрической координации ( $3d^4 3d^3$ ) средняя электронная плотность остается неизменной. Следовательно, в первом случае орбитальная составляющая будет менее «заморожена» и эффективный магнитный момент окажется большим по сравнению с тетраэдрической координацией.



Принимая во внимание сказанное выше для соединений меди и кобальта относительно их четырехкоординационности и учитывая, что магнитные моменты всех четырех никелевых комплексов лежат в пределах  $2,88\text{--}3,10 \mu_B$ , предполагаем, что они имеют тетраэдрическую координацию. Хотя для спинсвободных комплексов никеля октаэдрическая координация ( $3d^6 3d^2$ ) должна иметь меньшую величину эффективного момента, чем в случае тетраэдрической координации ( $3d^4 3d^4$ ), тем не менее и для  $\text{Ni}$  ( $\mu_{\text{эфф}} = 2,88$ ) предполагаем тетраэдрическое строение. Уменьшение величины

магнитного момента объясняется не изменением координации, а обусловлено, по-видимому, действием поля лигандов, которые довольно сильно отличаются от лигандов в других внутрикомплексных соединениях никеля.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила  
10. XII. 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Траилина, И. А. Савич, В. В. Зеленцов, Ж. неорг. химии, 5, 1902, 1960.
2. В. В. Зеленцов, И. А. Савич, В. Б. Евдокимов, Научн. докл. высш. школы, 465, 1958.
3. B. N. Figgis, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. 12, 1954.
4. R. S. Nyholm, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 401, 1958.



**ПАМЯТИ ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА АКАДЕМИИ НАУК СССР  
ГЕОРГИЯ ВЛАДИМИРОВИЧА АКИМОВА**

23 апреля 1961 г. исполнилось 60 лет со дня рождения безвременно умершего Георгия Владимировича Акимова выдающегося ученого в области коррозии и защиты металлов.

В 1926 г., после окончания Высшего технического училища, Георгий Владимирович начал свою научную деятельность в Отделе испытания материалов ЦАГИ, впоследствии реорганизованного во Всесоюзный институт авиационных материалов.

Еще в ранний период своей деятельности Георгием Владимировичем были сформулированы и изложены основные идеи теории структурной коррозии. Тогда же возникла идея и о многоэлектродных системах. Дальнейшее развитие этих идей привело Георгия Владимировича к глубокому пониманию сущности явлений коррозионного разрушения металлов и открыло принципиально новые пути к изысканию методов защиты металлических конструкций от коррозии. На основании этих новых взглядов в 1927 г. Георгием Владимировичем была осуществлена эффективная электрохимическая защита гидросамолетов и глиссеров, что было очень важно для нашей молодой, быстро растущей авиации.

Не менее плодотворным направлением работ Георгия Владимировича в тот период явилась разработка и исследование новых металлических сплавов для самолетостроения. В результате были созданы новые стали, ставшие основным конструкционным материалом в авиации. Они применялись широко в авиации и полностью выдержали трудные испытания Великой Отечественной войны.

В период 1934—1938 гг. Георгием Владимировичем была предпринята дальнейшая разработка теории многоэлектродных систем, поставлены широкие исследования по выяснению закономерностей коррозионных процессов с кислородной и водородной деполяризацией и по раскрытию природы неравновесных потенциалов чистых металлов и твердых растворов в электролитах.

Большое внимание в этот период уделял Георгий Владимирович также и работам в области физических методов исследования металлов, а именно, магнитной и ультразвуковой дефектоскопии и электронной микроскопии.

В 1939 г. Георгий Владимирович был избран членом-корреспондентом АН СССР. С этого времени, наряду с продолжением своей деятельности в авиационной промышленности, он возглавлял вновь организованную лабораторию коррозии сплавов в КЭИИ (ныне Институт физической химии). С 1949 г. и до последних дней своей жизни Георгий Владимирович был директором Института физической химии АН СССР.



В годы Великой Отечественной войны Георгий Владимирович с большим энтузиазмом включился в работу, непосредственно связанную с запросами фронта. Предложенные и разработанные им новые методы защиты вооружения от коррозии во многом способствовали повышению производительности предприятий нашей оборонной промышленности. Работая в трудных условиях военного времени, не считаясь со своим здоровьем, Георгий Владимирович часто бывал на заводах, лично руководил внедрением новых технологических процессов, всегда оказывая необходимую помощь.

За выдающиеся заслуги перед авиацией в 1943 г. ему было присвоено звание заслуженного деятеля науки и техники РСФСР.

В военные годы Георгий Владимирович тяжело заболел, но, несмотря на категорические запреты врачей, продолжал работать над созданием своей известной монографии. Книга Г. В. Акимова «Теория и методы исследования коррозии металлов», вышедшая в свет в 1946 г., была отмечена высокой правительственной наградой — Сталинской премией. Тогда же он написал учебник по коррозии металлов. Монография и учебник являются в настоящее время основными руководствами для всех коррозиологов-исследователей и практиков — не только в нашей стране, но и за ее пределами. Монография Георгия Владимировича и его учебник по коррозии металлов переведены на французский, английский, венгерский, китайский, польский языки и изданы во многих странах мира.

В послевоенный период Георгием Владимировичем были продолжены работы по структурной коррозии и найдено решение для сложных многоэлектродных систем, в которых поляризация и омическое сопротивление играют одинаковую роль.

Полученные результаты позволили Георгию Владимировичу подойти к анализу электрохимического поведения сплавов со сложной структурой и найти рациональные методы их защиты в различных условиях коррозии. В эти же годы Георгий Владимирович уделял большое внимание вопросам электрохимии защитных пленок, а также выяснению природы пассивности металлов. За цикл исследований в этой области в 1952 г. он был удостоен премии им. Менделеева.

В последние годы своей жизни Г. В. Акимов завершил общую теорию электрохимической защиты и на ее основе разработал и осуществил эффективные методы защиты от коррозии магистральных трубопроводов и морских кораблей. Работы по структурной коррозии позволили вскрыть механизм межкристаллитной коррозии нержавеющей сталей и алюминиевых сплавов и разработать весьма эффективные методы борьбы с этим наиболее опасным видом химического разрушения.

Последние работы Г. В. Акимова по пассивности озаглавливались открытием нового явления перепассивации, которое с теоретической и практической стороны представляет исключительный интерес.

Будучи крупным ученым, Георгий Владимирович был одновременно прекрасным организатором, педагогом и пропагандистом всего нового и прогрессивного в области металловедения и защиты металлов от коррозии. В 1928 г. им организована первая коррозионная лаборатория в Советском Союзе. В 1931 г. Георгий Владимирович первым в нашей стране начал читать курс лекций по коррозии металлов в Московском институте цветных металлов и золота. Он был прекрасным лектором. Его лекции привлекали внимание большого числа студентов, в том числе и не специализировавшихся в области коррозии.

Под руководством Георгия Владимировича в 1946—1947 гг. в Отделе коррозии ИФХ была создана сеть коррозионных станций, расположенных в различных климатических районах Советского Союза, на которых решается ряд крупных и актуальных проблем борьбы с коррозией.

В 1947 г. Георгий Владимирович организовал комиссию по борьбе с коррозией металлов при ОХН АН СССР и работал ее председателем, возглавляя борьбу с коррозией металлов в нашей стране.

Г. В. Акимов создал советскую школу коррозиологов, пользующуюся заслуженным авторитетом среди коррозиологов всего мира. Он воспитал целую плеяду исследователей и инженеров, успешно работающих в научно-исследовательских институтах, конструкторских бюро и на заводах.

Идеи, высказанные Георгием Владимировичем, выдержали испытания времени и плодотворно разрабатываются в настоящее время его учениками и последователями.

Георгий Владимирович является автором более 200 научных работ, пяти монографий и одного учебника. За большой вклад в науку и помощь промышленности Георгий Владимирович был награжден двумя орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени и трижды удостоен звания лауреата Сталинской премии.

При всей своей многогранной деятельности — ученого, инженера, руководителя крупного научного учреждения — Георгий Владимирович всегда оставался простым и доступным. Он был обаятельным человеком, большого ума и таланта, скромным и чутким, любящим и уважающим людей. Для нас, его учеников и товарищей по работе, Георгий Владимирович навсегда останется незабываемым, близким и бесконечно дорогим другом.

# СОДЕРЖАНИЕ

В. В. Фесенко. Об измерении поверхностного натяжения жидкостей методом максимального давления в газовом пузырьке . . . . .	707
А. М. Сухотин, Д. Н. Сабурова и Г. В. Смирнова. Об ассоциации ионов в растворах. V . . . . .	711
О. К. Давтян и Е. Н. Овчинникова. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. I . . . . .	713
Л. М. Ковба, Г. П. Полунина, Е. А. Ипполитова, Ю. П. Симанови Викт. И. Спицын. Изучение кристаллического строения уранатов. II. В. Вавжичек. Получение платиновой черни в ультразвуковом поле . . . . .	719
М. Т. Дмитриев и Л. В. Сараджев. Разложение окислов азота под действием $\gamma$ -излучения . . . . .	727
Н. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский и В. В. Леонов. Механизм электрохимической коррозии металлов под изоляционными покрытиями. III . . . . .	736
Л. Л. Макаров и Д. Ю. Ступин. Об изменении изобарного потенциала при образовании твердых растворов $KJ - RbJ$ при $25^\circ C$ . . . . .	743
Н. И. Подобаев, С. А. Балезин и В. В. Романов. Влияние некоторых ингибиторов на коррозионное растрескивание стали 1X18N9 в 42%-ном растворе $MgCl_2$ . . . . .	748
Ю. Н. Чиргадзе, Л. А. Грибов, Н. С. Андреева и Н. Е. Шуцкевер. Применение метода инфракрасной спектроскопии к изучению некоторых кристаллических дипептидов, содержащих $l$ -пролин и глицин . . . . .	754
С. С. Васильев. Вычисление концентраций возбужденных молекул в зоне стационарных электрических разрядов . . . . .	761
М. С. Ерофеева, Н. Л. Лукиных и С. М. Ария. Теплосодержание некоторых окислов титана при высоких температурах . . . . .	772
В. А. Колобихин и И. Я. Тюрязев. Скорость реакций превращения дивинила на катализаторе для дегидрирования $n$ -бутилена . . . . .	776
М. Х. Карапетьянц и Чэн Гуанг-юе. Комбинированный метод расчета температурной зависимости давления пара. VI . . . . .	782
И. М. Боховкин. Коррозия сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте . . . . .	789
А. В. Шашкина и И. И. Кулакова. Изучение процессов восстановления и электровосстановления органических веществ на $Pd$ -электроде. I. . . . .	793
В. Г. Фомичев и В. П. Машовец. Исследование системы с биполярными электродами в виде комплекса круговых цилиндров . . . . .	803
З. А. Маркова и Т. И. Андрианова. К вопросу о структуре алюмосиликатного катализатора . . . . .	809
В. Л. Пикаева и Н. М. Эмануэль. Кинетика и механизм окисления дифенилэтана в жидкой фазе . . . . .	812
Г. Д. Ефремова и Р. О. Королева. Равновесие твердое тело — жидкость — газ в системе меламина — аммиак — двуокись углерода. . . . .	821
П. М. Бугай, Е. И. Филиппова и А. С. Гольберкова. К вопросу о взаимосвязи между спектрами поглощения и рН дифениламина и его некоторых производных в этанольном растворе . . . . .	825
А. К. Верховская и Ф. М. Перельман. Перекисные соединения в системе $CuSO_4 - Na_2MoO_4 - H_2O_2 - H_2O$ . . . . .	828
Т. В. Антипина и Е. М. Чередник. Поверхностные химические соединения фтористого бора на окиси алюминия и их роль в катализе. II. . . . .	836
И. В. Березин и А. М. Рагимова. Исследование процессов эфиробразования при жидкофазном окислении октадекана . . . . .	842
Н. Н. Бахман. Скорость воспламенения пороха при наличии цеплотно прилегающей оболочки . . . . .	848
Н. А. Соколова, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян. Иницирующая стадия в реакции окисления ацетальдегида . . . . .	850
В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин и М. П. Максимова. Адсорбция низших алифатических спиртов на окисноалюминиевых катализаторах и ориентация адсорбированных молекул . . . . .	858



П. И. Проценко и Н. П. Попова. Электропроводность расплавов некоторых нитратов и их смесей . . . . .	867
В. А. Дмитриев и Е. В. Ржевская. О периодических явлениях при анодном растворении меди в фосфорной кислоте . . . . .	871
Ф. П. Заливалов, М. Н. Тюкина и Н. Д. Томашов. Влияние условий электролиза на формирование и рост анодных окисных пленок на алюминии . . . . .	879
В. А. Коптюг и В. А. Плахов. Ультрафиолетовые спектры поглощения сульфонов нафталинового ряда . . . . .	887
А. Г. Самарцев и Н. В. Андреева. Исследование процесса образования осадков «черного никеля» . . . . .	892
Г. В. Самсонов и М. М. Антонова. О метастабильной гидридной фазе в системе ниобий — водород . . . . .	900
И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Н. И. Кобозев и Е. И. Макарова. К вопросу о высшей перекиси водорода и замороженных радикалах. III . . . . .	905
И. В. Крылова и Н. И. Кобозев. Магнетохимия активных центров. VI . . . . .	911
С. М. Кочергин, Н. Н. Терпиловский и Г. Я. Вяселева. Исследование анодного растворения меди в ультразвуковом поле . . . . .	917
М. А. Проскурин, В. Д. Орехов и А. И. Чернова. Превращение растворенных веществ при радиоллизе водных растворов . . . . .	920
В. К. Семенченко и К. В. Архангельский. Диэлектрическая проницаемость и потери в критической области расслаивания двойных жидких систем . . . . .	927

#### Методы и техника физико-химического исследования

В. И. Лыгин, Н. Н. Кавтарадзе и Е. Г. Борескова. Методика приготвления объектов для исследования хемосорбции газов на металлах методом инфракрасной спектроскопии . . . . .	932
В. А. Резбен. Электронный процентметр для измерения и записи величин изменяющихся сопротивлений $z = r + jx$ или проводимостей $y = g + jb$ электролитов и полупроводников . . . . .	934
М. Смишек, С. Черны и И. Минаржова. Полуавтоматизация измерения на объемной адсорбционной установке . . . . .	939
В. И. Шимулис и В. М. Грязнов. Усовершенствование метода изучения адсорбции на веществах с малыми удельными поверхностями . . . . .	942
В. Т. Авгуль, С. Ю. Елович, Т. Д. Семеновская и К. В. Чматов. Хроматографическая колонка для работы при высоких температурах . . . . .	946

#### Дискуссия

А. Н. Зебрева. О потенциалах сложных амальгам . . . . .	948
В. В. Болдырев. К вопросу о механизме влияния предварительного облучения на скорость термического распада твердых веществ . . . . .	950

#### Письма в редакцию

Р. Д. Шаповалова и В. Н. Болтунов. К вопросу о составе пар над $SbCl_5 \cdot H_2O \cdot HCl$ . . . . .	953
Д. С. Циклис и А. И. Куликова. О расчете константы равновесия реакции синтеза этилового спирта . . . . .	954
Ф. А. Кузнецов и Т. Н. Резухина. Теплоемкость полуторной окиси церия $Ce_2O_3$ при высоких температурах . . . . .	956
А. В. Воронель. Теплоемкость Хе вблизи критической точки и величина $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)$ . . . . .	958
Е. П. Траилина, В. В. Зеленцов, И. А. Савич, Э. А. Былина и В. В. Евдокимов. Магнитная восприимчивость внутрикомплексных соединений двухвалентных меди, никеля и кобальта с основаниями Манниха . . . . .	960

#### Хроника

Памяти члена-корреспондента Академии наук СССР Георгия Владимировича Акимова . . . . .	963
--	-----

# CONTENTS

V. V. Fesenko. Maximum Gas Bubble Pressure Method of Measuring Surface Tension . . . . .	707
S. M. Sukhotin, D. N. Saburova, G. V. Smirnova. Association of Ions in Solutions. V . . . . .	711
O. K. Davtyan, E. N. Ovchinnikova. Investigation of the Mechanism of Heterogeneous Oxidation, Hydrogenation and Electrochemical Combustion on Solid Catalysts. I . . . . .	713
L. M. Kovba, G. P. Polunina, E. A. Ippolitova, Ju. P. Simanov and Vikt. I. Spitsyn. The Crystalline Structure of Uranates. II . . . . .	719
W. Wawrzycek. Formation of Platinum Black in an Ultrasonic Field. . . . .	723
M. T. Dmitriev, L. V. Saradzhev. $\gamma$ -Ray Induced Decomposition of Nitrogen Oxides . . . . .	727
N. D. Tomashov, Yu. N. Mikhailovsky, V. V. Leonov. Mechanism of the Electrochemical Corrosion of Iron under Insulation Coatings . . . . .	736
L. L. Makarov, D. Yu. Stupin. Change of Isobaric Potential during Formation of Solid KJ — RbJ Solutions at 25°C . . . . .	743
N. I. Podobae, S. A. Balezin, V. V. Romanov. Effect of Some Inhibitors on the Corrosion Cracking of Steel IX18N9 in 42% $MgCl_2$ Solution . . . . .	748
Yu. N. Chirgadze, L. A. Gribov, N. S. Andreeva, N. E. Shutskever. Application of Infrared Spectroscopy in Studies of Some Crystalline Peptides Containing-L-Proline and Glycine . . . . .	754
S. S. Vasilev. Calculation of the Concentration of Excited Molecules in the Zone of Stationary Electrical Discharges . . . . .	761
M. S. Erofeeva, N. L. Lukinykh, S. M. Ariya. Heat Contents of Some Titanium Oxides at High Temperatures . . . . .	772
V. A. Kolobokhin, I. Ya. Tyuryaeva. Rate of Divinyl Conversion on a n-Butylene Dehydrogenation Catalyst. . . . .	776
M. Kh. Karapet'yants, Chen Kuang-yueh. Combination Method of Calculating the Temperature Dependence of Vapor Pressures. VI . . . . .	782
I. M. Bokhovkin. Corrosion of Cadmium — Antimony Alloys in Sulfuric Acid . . . . .	789
A. V. Shashkina, I. I. Kulakova. Studies in the Reduction and Electroreduction of Organic Substances on a Pd Electrode. . . . .	793
V. G. Fomichev, V. P. Mashovets. Investigation of a System with Polar Electrodes in the Form of a Circular Cylinder Combination . . . . .	803
Z. A. Markova, T. I. Andrianova. Structure of an Alumosilicate Catalyst . . . . .	809
V. L. Pikaeva, N. M. Emanuel'. Kinetics and Mechanism of Liquid — Phase Oxidation of Diphenylethane . . . . .	812
G. D. Efremova, R. O. Koroleva. Solid — Liquid — Gas Equilibrium in the System Melamine — Ammonia — Carbon Dioxide . . . . .	821
P. M. Bugai, E. I. Fillipova, A. S. Gol'berkova. Correlation between Absorption Spectra and pH of Diphenylamine and of Some of Its Derivatives in Ethanol Solution . . . . .	825
A. K. Verkhovskaya, F. M. Perel'man. Peroxide Compounds in the System $CuSO_4 - Na_2MoO_4 - H_2O_2 - H_2O$ . . . . .	828
T. V. Antipina, E. M. Cherednik. Surface Chemical Compounds of Boron Fluoride on Aluminum Oxide and Their Role in Catalysis. II. . . . .	836
I. V. Berezin, A. M. Ragimova. Investigation of the Ester Formation Process in the Liquid — Phase Oxidation of Octadiene. . . . .	842
N. N. Bakhman. The Rate of Ignition of Powder in a Non-Tightly-Fitting Envelope. . . . .	848
N. A. Sokolova, A. M. Markevich, A. B. Nalbandyan. Initiating Step in the Oxidation of Acetaldehyde . . . . .	850
V. E. Vasserberg, A. A. Balandin, M. P. Maksimova. Adsorption of Lower Aliphatic Alcohols on Alumina Catalysts and the Orientation of the Adsorbed Molecules . . . . .	858
P. I. Protsenko, N. P. Popovskaya. Electroconductivity of the Melts of Some Nitrates and Their Mixtures . . . . .	867
V. A. Dmitriev, E. V. Rzhetskaya. Periodic Effects in the Anodic Dissolution of Copper in Phosphoric Acid . . . . .	871
F. P. Zalivalov, M. N. Tyukina, N. D. Tomashov. Effect of Electrolysis Conditions on the Formation and Growth of Anodic Oxide Films on Aluminum . . . . .	879
V. A. Koptug, V. A. Plakhov. Ultraviolet Absorption Spectra of Sulfones in the Naphthalene Series . . . . .	887
A. G. Samartsev, N. V. Andreeva. Investigation of the Process of Formation of «Black Nickel» Deposits . . . . .	892
G. V. Samsonov, M. M. Antonova. Metastable Hydride Phase in the System Niobium — Hydrogen . . . . .	900



I. I. Skorokhodov, L. I. Nekrasov, N. I. Kobozev, E. I. Makarova. The Higher Peroxide of Hydrogen and Frozen Radicals. III . . . . .	905
I. V. Krylova, N. I. Kobozev. Magnetochemistry of Active Centers. IV . . . . .	911
S. M. Kochergin, N. N. Terpilovskii, G. Ya. Vyaseleva. Anodic Dissolution of Copper in an Ultrasonic Field . . . . .	917
M. A. Proskurnin, V. D. Orekhov, A. I. Chernova. Reactions of Solutes in the Radiolysis of Aqueous Solutions . . . . .	920
V. K. Semenchenko, K. V. Arkhangel'skii. Dielectric Constant and Losses in the Critical Region of Separation of Binary Liquid Systems . . . . .	927

### Apparatus and Experimental Methods

V. I. Lygin, N. N. Kavtaradze, E. G. Boreskova. Technique of Specimen Preparation in Infrared Studies of the Chemisorption of Gases on Metals . . . . .	932
V. A. Reëben. Electronic Percentmeter for Measuring and Recording Changes in Resistance $z = r + ix$ or Conductivity $y = g + jb$ of Electrolytes and Semiconductors . . . . .	934
M. Smiček, S. Černý and I. Minářová. Device for Semi-Automatic Measurement of Adsorption by the Volumetric Method . . . . .	939
V. I. Shimulis, V. M. Gryaznov. Improved Method of Adsorption Measurements on Substances with Small Specific Surface Areas . . . . .	942
V. T. Avgul', <u>S. Yu. Elovich</u> , T. D. Semenovskaya, K. V. Chmutov. Chromatographic Column for High Temperature Operation . . . . .	946

### Discussion

A. I. Zebrevva. The Potentials of Complex Amalgams . . . . .	948
V. B. Boldyrev. Mechanism of the Effect of Preliminary Irradiation on the Thermal Decomposition Rate of Solids . . . . .	950

### Letters to the Editor

R. D. Shapovalova, V. N. Boltunov. On the Vapor Composition over $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ . . . . .	953
S. Tsiklis, A. I. Kulikova. Calculation of the Equilibrium Constants for the synthesis of Ethyl Alcohol . . . . .	954
F. A. Kuznetsova, T. N. Rezhukhina. Heat Capacity of $\text{Ce}_2\text{O}_3$ at High Temperatures . . . . .	956
A. V. Voronel. The Heat Capacity of Xe Near the Critical Point and the Value of $\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}$ . . . . .	958
E. P. Trailina, V. V. Zelen'tsov, U. A. Savich, E. A. Bylina, V. B. Evdokimov. Magnetic Susceptibilities of Divalent Copper, Nickel and Cobalt. Intracomplexes with Mannich Bases . . . . .	960

### Obituary

In Memory of Georgii Vladimirovich Akimov, Corresponding Member, Academy of Sciences, USSR . . . . .	963
--	-----